

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-508323

(43) 公表日 平成10年(1998) 8月18日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 F 2/50

C 0 8 F 2/50

C 0 8 J 3/28

C 0 8 J 3/28

C 0 9 J 4/00

C 0 9 J 4/00

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 58 頁)

(21) 出願番号 特願平8-503256
 (86) (22) 出願日 平成7年(1995) 6月26日
 (85) 翻訳文提出日 平成8年(1996) 12月27日
 (86) 国際出願番号 PCT/US95/07714
 (87) 国際公開番号 WO96/00740
 (87) 国際公開日 平成8年(1996) 1月11日
 (31) 優先権主張番号 268, 685
 (32) 優先日 1994年6月30日
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 327, 077
 (32) 優先日 1994年10月21日
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 キンバリー・クラーク コーポレイション
 アメリカ合衆国, 54956 ウィスコンシン,
 ニーナウ, ノース レイク ストリート
 401番地
 (72) 発明者 ノウア, ロナルド シンクレア
 アメリカ合衆国, 30202 ジョージア, ア
 ルファレッタ, ネスピット レイクス ド
 ライブ 8955番地
 (72) 発明者 マクドナルド, ジョン, ゲイビン
 アメリカ合衆国, 30033 ジョージア, デ
 イケイター, クノールウッド テラス
 1472番地
 (74) 代理人 弁理士 遠山 勉 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反応種発生方法およびその応用

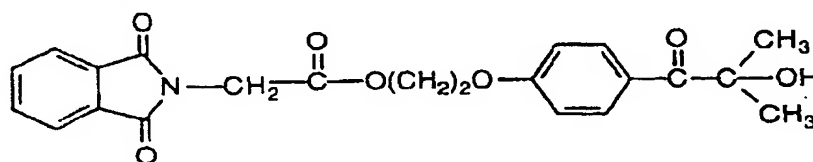
(57) 【要約】

多分子光反応体を放射線に暴露することを含む、反応種を発生させる方法であり、その多分子光反応開始剤は反応種発生光反応開始剤と結合 (アソシエーション) している波長特異的増感剤を含む。増感剤がエネルギーを吸収し、吸収したエネルギーを次々と反応種を発生させる光反応開始剤に移動させる。波長特異的増感剤は放射線の放射ピークに通常一致する吸収波長バンドを持つよう適合している。多分子光反応開始剤が暴露する放射線は通常約4から約1,000ナノメートル (nm) の波長を有する。したがって、放射線は近紫外線および遠紫外線もしくは真空紫外線を含む紫外線：可視線：および近赤外線を用いることができる。放射線は約100から約900ナノメートル (nm) の波長を有することが望ましく、ある実施例においては放射線が約100から約375ナノメートル (nm) の波長を有することがより望ましく、その場合、放射線が誘電バリヤー放電エキシマ一灯からの非干渉性、パルス性の紫外線であることが望ましい。また、不飽和モノマーを重合する方法および、不飽和オリゴマー/モノマー混合物を硬化させる方法も

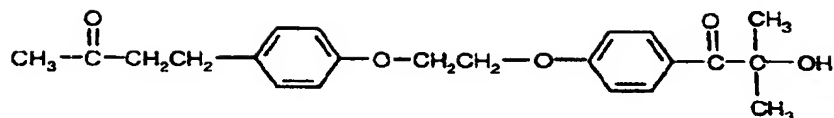
記載されている。

【特許請求の範囲】

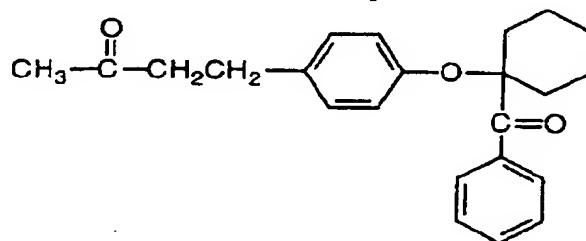
1. 反応種発生光反応開始剤と結合（アソシエーション）している波長特異的増感剤を用意し、前記波長特異的増感剤に照射することを含む反応種を発生させる方法。
2. 前記波長特異的増感剤が、約4から約1,000ナノメートル（nm）の波長を有する放射線を照射される請求の範囲第1項に記載の方法。
3. 前記放射線が、紫外線である請求の範囲第2項に記載の方法。
4. 前記紫外線が、誘電バリヤー放電エキシマー灯からの非干渉性でパルス性の紫外線である請求の範囲第3項に記載の方法。
5. 前記誘電バリヤー放電エキシマー灯からの前記紫外線が、約5から100ナノメートル（nm）の半値幅を有する請求の範囲第4項に記載の方法。
6. 前記放射線が赤外線である請求の範囲第2項に記載の方法。
7. 発生する前記反応種が、遊離基、カルベン、ニトレン、アニオン、もしくはカチオンである請求の範囲第1項に記載の方法。
8. 反応種発生光反応開始剤と結合（アソシエーション）している前記波長特異的増感剤の量子収率が、約0.6以上である請求の範囲第1項に記載の方法。
9. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体またはフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である請求の範囲第3項に記載の方法。
10. 前記波長特異的増感剤が、前記反応種発生光反応開始剤と共有結合している請求の範囲第1項に記載の方法。
11. 前記反応種発生光反応開始剤と結合している前記波長特異的増感剤が以下の構造式を有する請求の範囲第10項に記載の方法。



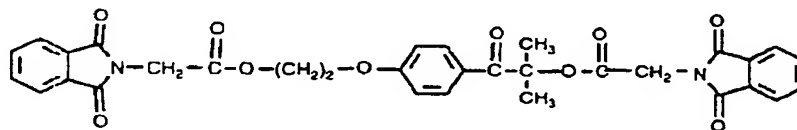
12. 前記反応種発生光反応開始剤と結合している前記波長特異的増感剤が以下の構造式を有する請求の範囲第10項に記載の方法。



13. 前記反応種発生反応開始剤と結合している前記波長特異的増感剤が以下の構造式を有する請求の範囲第10項に記載の方法。



14. 前記反応種発生光反応開始剤と結合している前記波長特異的増感剤が以下の構造式を有する請求の範囲第10項に記載の方法。



15. 反応種発生光反応開始剤と結合（アソシエーション）している波長特異的増感剤を含む多分子光反応体を用意し、不飽和重合性材料を前記多分子光反応体

と混合し、前記多分子光反応体と混合した前記不飽和重合性材料に照射することを含む不飽和重合性材料を重合する方法。

16. 前記多分子光反応体と混合した前記不飽和重合性材料が、約4から1,000ナノメートル（nm）の波長を有する放射線で照射される請求の範囲第15項に記載の方法。

17. 前記放射線が紫外線である請求の範囲第16項に記載の方法。

18. 前記放射線が赤外線である請求の範囲第16項に記載の方法。

19. 前記反応種発生光反応開始剤は、照射されたとき、遊離基、カルベン、ニトレン、アニオン、もしくはカチオンである反応種を発生させる請求の範囲第1

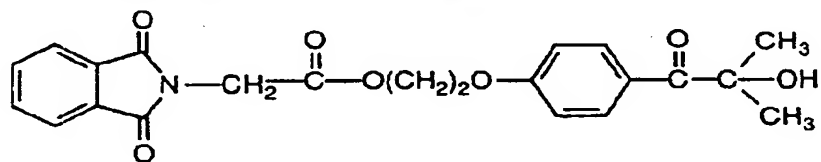
5項に記載の方法。

20. 前記不飽和重合性材料が、不飽和オリゴマー／モノマー混合物である請求の範囲第15項に記載の方法。

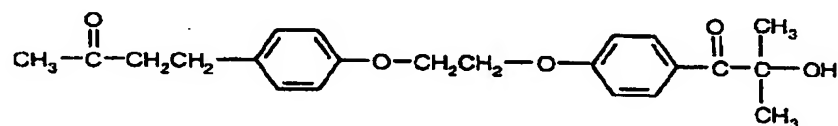
21. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体もしくはフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である請求の範囲第15項に記載の方法。

22. 前記波長特異的増感剤が、前記反応種発生光反応開始剤と共有結合している請求の範囲第15項に記載の方法。

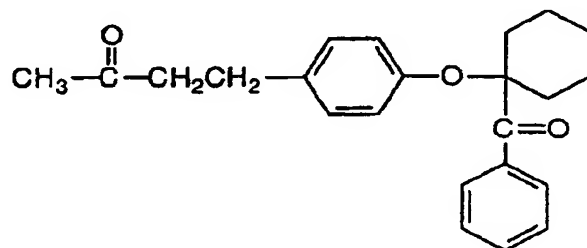
23. 前記反応種発生光反応開始剤と結合している前記波長特異的増感剤が以下の構造式を有する請求の範囲第22項に記載の方法。



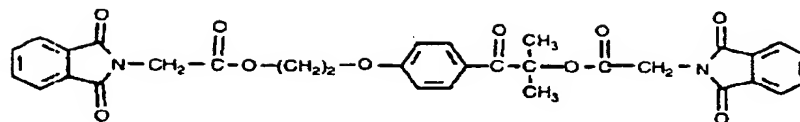
24. 前記反応種発生反応開始剤と結合している前記波長特異的増感剤が以下の構造式を有する請求の範囲第22項に記載の方法。



25. 前記反応種発生反応開始剤と結合している前記波長特異的増感剤が以下の構造式を有する請求の範囲第22項に記載の方法。



26. 前記反応種発生反応開始剤と結合している前記波長特異的増感剤が以下の構造式を有する請求の範囲第22項に記載の方法。



27. 反応種発生光反応開始剤と結合（アソシエーション）している波長特異的増感剤を含む多分子光反応体と不飽和重合性材料とを含む接着性組成物であって、放射線に暴露することにより硬化可能である接着性組成物。

28. 前記反応種発生光反応開始剤は、照射されたとき、遊離基、カルベン、ニ

トレン、アニオン、もしくはカチオンである反応種を発生させる請求の範囲第27項に記載の接着性組成物。

29. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体もしくはフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である請求の範囲第27項に記載の接着性組成物。

30. 接着性組成物で互いに接着している少なくとも二つの層を有し、少なくとも一つの層がセルロースもしくはポリオレフィン不織ウェブまたはフィルムである積層構造体であって、前記接着性組成物が不飽和重合性材料と多分子光反応体とを含み、前記多分子光反応体が反応種発生光反応開始剤と結合（アソシエーション）している波長特異的増感剤を含み、前記組成物が放射線に暴露することによって硬化した積層構造体。

31. 前記反応種発生光反応開始剤が、放射線に暴露されたとき、遊離基、カルベン、ニトレン、アニオン、またはカチオンである反応種を発生させる請求の範囲第30項に記載の積層構造体。

32. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体もしくはフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である請求の範囲第30項に記載の積層構造体。

33. 少なくとも二つの層を有し、少なくとも一つの層がセルロースもしくはポリオレフィン不織ウェブまたはフィルムであり、接着性組成物が前記層の間にある構造体を用意し、前記接着性組成物を硬化するために前記接着性組成物に照射する構造体を積層する方法であって、前記接着性組成物が反応種発生光反応開始剤と結合（アソシエーション）している波長特異的増感剤を含む多分子光反応体

と不飽和重合性材料とを含む、構造体を積層する方法。

34. 前記反応種発生光反応開始剤は、照射されたとき、遊離基、カルベン、ニトレン、アニオン、またはカチオンである反応種を発生させる請求の範囲第33項に記載の方法。

35. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体もしくはフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である請求の範囲第33項に記載の方法。

36. 反応種発生光反応開始剤と結合（アソシエーション）している波長特異的増感剤を含む前記多分子光反応体と不飽和重合性材料との混合物を含む組成物を塗布した繊維を用意する工程、および前記組成物を硬化させるに十分な量の放射

線を繊維上の塗料に照射する工程によって製造されるポリマー被覆繊維。

37. 前記不飽和重合性材料が、不飽和オリゴマー／モノマー混合物である請求の範囲第36項に記載のポリマー被覆繊維。

38. 前記反応種発生光反応開始剤は、照射されたとき、遊離基、カルベン、ニトレン、アニオン、もしくはカチオンである反応種を発生させる請求の範囲第36項に記載のポリマー被覆繊維。

39. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体もしくはフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である請求の範囲第36項に記載のポリマー被覆繊維。

40. 反応種発生光反応開始剤と結合（アソシエーション）している波長特異的増感剤を含む前記多分子光反応体と不飽和重合性材料との混合物を含む組成物を塗布した繊維を用意し、前記組成物を硬化させるに十分な量の放射線を繊維上の塗料に照射することを含む繊維に被覆する方法。

41. 前記不飽和重合性材料が不飽和オリゴマー／モノマー混合物である請求の範囲第40項に記載の方法。

42. 前記反応種発生光反応開始剤は、照射されたとき、遊離基、カルベン、ニトレン、アニオン、もしくはカチオンである反応種を発生させる請求の範囲第40項に記載の方法。

43. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体もしくはフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である請求の範囲第40項に記載の方法。

44. 反応種発生光反応開始剤と結合（アソシエーション）している波長特異的増感剤を含む前記多分子光反応体と不飽和重合性材料との混合物を含む組成物を塗布したウェブを用意する工程、および前記組成物を硬化させるに十分な量の放射線をウェブ上の塗料に照射する工程によって製造されるポリマー被覆ウェブ。

45. 反応種発生光反応開始剤と結合（アソシエーション）している波長特異的増感剤を含む前記多分子光反応体と不飽和重合性材料との混合物を含む組成物を塗布したウェブを用意し、前記組成物を硬化させるに十分な量の放射線でウェブ上の塗料を照射することを含むウェブに塗布する方法。

【発明の詳細な説明】

反応種発生方法およびその応用

発明の背景

本発明は反応種 (reactive species) を発生させる方法に関するものである。本発明はまた放射線重合および硬化方法に関するものである。便宜上以下の考察は特に重要な反応種として遊離基を中心としている。しかしながらそのような考察は本発明のいかなる精神も範囲をも制約するものではない。

ポリマーは長い間社会における欠くことのできない要望を満たしてきた。長い間これらの要望に応えてきたのは天然ポリマーである。より近年、特に20世紀の初頭以来、合成ポリマーがますます大きな役割を担うようになっていた。特に有効なポリマーは、付加重合メカニズム、すなわち不飽和モノマーの遊離基連鎖重合によって製造されたものであり、また単に例として塗料および接着剤を含むものである。事実商業的に重要な方法の大半は遊離基化学に基づいたものである。つまり連鎖重合はしばしば遊離基である反応種によって開始される。遊離基源は反応開始剤もしくは光反応開始剤と呼ばれる。

遊離基連鎖重合における改良は製造されるポリマーと光反応開始剤の双方に焦点を合わせて行われた。特定の不飽和モノマーをポリマーに変えることができるかどうかは構造的、熱力学的、および運動学的な面からの実現可能性を必要とする。たとえ三つ全てが存在するときでも、多くの場合、運動学的な実現可能性については特定のタイプの光反応開始剤を加えることによってのみ成し遂げられる。さらに、光反応開始剤はまた、特定の重合方法もしくは製造物が商業的に成功するか失敗するかを鍵を握る反応速度に対して重大な影響を与える得る。

遊離基発生光反応開始剤はいくつか異なる方法で遊離基を発生させることができる。例えば、反応開始剤の熱解離、ホモリティック解離によって開始剤1モルに対し二つの遊離基が通常直ちに生成される。光反応開始剤すなわち光エネルギーを吸収する反応開始剤は以下の二つの経路どちらかによって遊離基を製造することができる。

(1) 光反応開始剤がエネルギー吸収によって励起し、その後一つもしくはそ

れ以上のラジカルに分解する、また

(2) 光反応開始剤が励起し、第二の化合物と(エネルギー移動もしくは酸化還元反応によって)相互作用し、励起された種が後者および／もしくは前者の化合物から遊離基を形成する。

どの遊離基連鎖重合プロセスも重合反応を不十分なまま終結するかもしれない種の存在を避けなければならない一方で、先の光反応開始剤は特殊な問題を提起する。例えば、反応媒体による光の吸収は光反応開始剤によって得られる吸収エネルギーの量を制限し得る。また、関係した競合的かつ複雑に関わり合う運動は反応速度に逆効果を与えることもあり得る。さらに、中間圧および高圧の水銀灯やキセノン灯のような市販品として得られる放射線源は広い波長バンドに放射し、従って個々の(individual)照射バンドは比較的低強度である。ほとんどの光反応開始剤は発光スペクトルのほんの一部しか吸収せず、結果としてランプの放射のほとんどは役に立たないままである。加えて、光放射をラジカル形成へどれだけ効率的に転換できるかということを示している量子効率について、最も良く知られている光反応開始剤はこれらの波長で中位の量子効率(通常0.4未満)を持っているに過ぎない。従ってなお遊離基重合光反応開始剤を改良できる余地がある。

発明の概要

本発明は放射の利用に効果的な方法を発見することによって、上に述べた困難や問題点のいくつかを処理するものである。従って、本発明は反応種を発生させる方法に関するもので、それは反応種発生光反応開始剤(reactive species-generating photoinitiator)と結合(アソシエーション)している波長特異的増感剤(wavelength-specific sensitizer)を提供することを含み、また波長特異的増感剤に照射することを含む。そのような方法は、放射線の放射バンドを効果的に利用するために本明細書で多分子光反応体(polymolecular photoreactor)として述べられているエネルギー吸収体を有効に利用することを含む。波長特異的増感剤は光子を効果的に吸収し、吸収したエネルギーを能率的に光反応開始剤に移動し、反応種を発生させる。波長特異的増感剤は一般に放射線源の最大発光バ

ンドに一致する吸収ピークを持つよう適合している。

波長特異的増感剤が反応種発生光反応開始剤と結合（アソシエーション）すると、本明細書で便宜上多分子光反応体と述べる構造体となる。従って本発明の方法は反応種を発生させる方法として言及され、それは多分子光反応体を放射線に暴露することを伴うものであり、その多分子光反応体は反応種発生光反応開始剤と結合（アソシエーション）した波長特異的増感剤を含む。

多分子光反応体が通常暴露される放射線は約4から約1,000ナノメートル（nm）の波長を有する。従って放射線は、近紫外線および遠紫外線もしくは真空紫外線を含む紫外線、可視線、および近赤外線であってもよい。放射線が約100から約900ナノメートル（nm）の波長を有することが望ましい。放射線が例えば約100から約375ナノメートル（nm）の波長を有する紫外線放射線であることはより望ましい。望ましくは、放射線は誘電バリヤー放電エキシマー灯（dielectric barrier discharge excimer lamp）からの非干渉性でパルス性の紫外線である。

その最も単純な形式では、多分子光反応体は単体の反応種発生光反応開始剤と結合（アソシエーション）した単一の波長特異的増感剤から成る。この場合光反応体は二分子光反応体である。しかしながら光反応体は1つ以上の波長特異的増感剤および／または二つ以上の反応種発生光反応開始剤を含んでいてもよい。多分子光反応体が二分子もしくは三分子光反応体であり、またそれを暴露する放射線が紫外線であるとき、二分子もしくは三分子光反応体は望ましくはベンゾイル成分およびフタル酸誘導体またはフェニル置換脂肪族ケトン誘導体のうちどちらかの成分を含有するとよい。

本発明はまた不飽和モノマーを上記の有効な多分子光反応体の存在下で放射線に暴露することによって不飽和モノマーを重合する方法を含む。不飽和オリゴマー／モノマー混合物が不飽和モノマーの代わりに用いられるとき、硬化が完了する。

図面の簡単な説明

図1は実施例にて用いられるエキシマー灯の略図である。

図2は対照光反応開始剤と多分子光反応体の粘着性の濃度に対する二つの対照光反応開始剤および本発明の四つの多分子光反応体の通し硬化時間（完全硬化までの放射線暴露時間）の一連のプロットである。

図3はフィルム厚に対する粘着性の一定の濃度を対照光反応開始剤と本発明の多分子光反応体の通し硬化時間のプロットからなる。

発明の詳細な説明

”重合”という用語は、極めて多数のモノマーのように小さい分子を、例えば共有結合により結合して、巨大分子や高分子等の非常に大きな分子を形成することを意味して本明細書に使用される。モノマーは直鎖の高分子のみを形成するものであっても、もしくは三次元的高分子、通常好ましくは橋かけ重合体を形成するものであってもよい。

本明細書に使われているように”硬化”という用語は官能性オリゴマーおよびモノマーもしくはポリマーをも橋かけ重合体網状組織に重合することを意味する。従って、硬化は架橋剤の存在下での不飽和モノマーもしくはオリゴマーの重合である。

”不飽和モノマー”、”官能性オリゴマー”および”架橋剤”という用語は本明細書では通常の意味で使用され、普通の当業者にも良く知られるところである。それぞれの単数の形式は単数および複数双方、すなわち一つもしくはそれ以上のそれぞれの材料を含むことを意図する。

”不飽和重合性材料”は重合することができるどのような不飽和材料をも含むことを意味する。この用語は不飽和モノマー、オリゴマーおよび架橋剤を包括する。繰り返すが、この用語の単数形式は単数および複数双方を含むことを意図するものである。

”波長特異的増感剤”という用語は放射線の放射ピークに通常一致するような吸収波長バンドを持つように適合している増感剤という意味で本明細書に使用されている。増感剤および放射線的一方もしくは双方はそれぞれ一つ以上の吸収波長バンドおよび放射ピークを持ってもよい。増感剤と放射線双方が一つ以上の吸

収波長バンドと放射ピークをそれぞれ持っている場合、今述べた一般的な一致は

単一吸収波長バンドおよび単一放射ピークに制限される必要はない。

”量子収率”という用語は光化学プロセスの効率を指し示し本明細書に使用される。より詳細には量子収率とは、特定の分子がその光子と相互作用する間に光の量子を吸収する確率である。その用語は吸収された光子に対する光化学事象の数を表している。従って、量子収率はゼロ（吸収しない）から1まで変化することができる。

”反応種”という用語は、遊離基、カチオン、アニオン、ニトレンおよびカルベンを含むがそれらに限定されず、どのような化学反応種をも意味して本明細書に使用される。

”結合（アソシエーション）した（associated）”という用語は、波長特異的増感剤および反応種発生光反応開始剤が、増感剤によって吸収されたエネルギーを光反応開始剤に移動させることができるほど相互に十分近接するどのような手段をも含むことを意味して本明細書に使用される。例えば波長特異的増感剤および反応種発生光反応開始剤は、下記に共有結合、水素結合、ファンデルワールス結合もしくはイオン結合として記述されているように、お互いにもしくはスペーサー分子と結合することができる。あるいは増感剤と光反応開始剤は物理的に混合されていてもよい。

本発明の方法は多分子光反応体を放射線に暴露することによって反応種を発生させることに関し、その多分子光反応体は反応種発生光反応開始剤と結合（アソシエーション）した波長特異的増感剤を含む。言い換えれば、この方法は反応種発生光反応開始剤と結合（アソシエーション）している波長特異的増感剤を提供すること、および波長特異的増感剤に照射することに関する。増感剤は特定の波長を有する光子を吸収し、吸収したエネルギーを反応種を次々に発生させる光反応開始剤に移動させる。しかしながら、反応種を発生させる効率は、反応種発生光反応開始剤の単独での実績と比べてはるかに優れている。例えば、多分子光反応体は約0.5を越える数の量子収率を有することが望ましい。多分子光反応体の量子収率は約0.6を超える数であることがより望ましい。多分子光反応体の量子収率は約0.7を超える数であることがさらに望ましい。多分子光反応体の

量子収率が約0.8を超えるものであることはなおいっそう望ましく、量子収率が約0.9を超えるものであることが最も望ましい。

上述のとおり、本発明の多分子光反応体は反応種発生光反応開始剤と結合（アソシエーション）している波長特異的増感剤を含む。本発明においては、一般の当業者が知り得るどのような波長特異的増感剤をも使用することができる。同様に、所望の反応種を発生するいかなる反応種発生光反応開始剤をも使用することができる。反応種の例としては遊離基、カルベン、ニトレン、カチオンおよびアニオンを含むが、これらに限定されるものではない。そのような種のいくつかを以下に例示する。

カルベンの例としては、例えばメチレンもしくはカルベン、ジクロロカルベン、ジフェニルカルベン、アルキルカルボニルカルベン、シロキシカルベンおよびジカルベンが含まれる。ニトレンの例としては、これもまた例えばではあるが、ニトレン、アルキルニトレン、およびアリルニトレンが含まれる。カチオンは（しばしばカルボカチオンもしくはカルボニウムイオンと呼ばれるが、）例示として、メチルカチオン、エチルカチオン、プロピルカチオン、*t*-ブチルカチオン、*t*-ペンチルカチオン、*t*-ヘキシルカチオンのような第一、第二および第三アルキルカルボカチオン、アリリックカチオン、ベンジリックカチオン、トリフェニルカチオンのようなアリールカチオン、シクロプロピルメチルカチオン、メトキシメチルカチオン、トリアリルスルフォニウムカチオン、およびアシルカチオンを含む。カチオンはまた、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムテトラハロオーレイト（*II*）塩、ナトリウムテトラクロロオーレイト（*II*）、バナジウムテトラクロライド、およびシルバー、銅（*I*）と（*II*）、およびタリウム（*I*）トリフレイトのような様々な金属塩から形成されたものを含む。アニオン（しばしばカルボアニオンと呼ばれるが）の例としては、エチルアニオン、*n*-プロピルアニオン、イソブチルアニオン、およびネオペンチルアニオンのようなアルキルアニオン、シクロプロピルアニオン、シクロブチルアニオン、およびシクロペンチルアニオンのようなシクロアルキルアニオン、アリリックアニオン、ベンジリックアニオン、アリールカチオン、およびイオウもしくはリン含有アルキルアニオンが含まれる。最後に、有機金属光反応開始剤の例としては、チタ

ノセ

ン、フッ素化ジアリールチタノセン、鉄アレーン錯体、デカカルボニルマンガン、およびメチルシクロペンタジエニルトリカルボニルマンガンが含まれる。有機金属光反応開始剤は通常遊離基もしくはカチオンを生じる。

様々な反応種が関係する反応のタイプには重合反応を含む付加反応、引抜反応、脱炭酸反応を含む脱離反応、酸化還元（レドックス）反応、置換反応、および共役／非共役結合反応が含まれるが、これらに限定されるものではない。

遊離基発生光反応開始剤に関して、これらの光反応開始剤はどのような光反応開始剤でも一般の当業者には良く知られているものである。光反応開始剤の最も大きな群はケトン、特に α -芳香族ケトンのようなカルボニル化合物である。 α -芳香族ケトン光反応開始剤の例としては、単に例示としてであるが、ベンゾフェノン、キサントンおよびチオキサントン、 α -ケトクマリン、ベンジル、 α -アルコキシデオキシベンゾイン、ベンジルケタルまたは α , α -ジアルコキシデオキシベンゾイン、ベンゾイルジアルキルホスホネート、 α -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、 α , α -ジメチル- α -ヒドロキシアセトフェノン、 α , α -ジメチル- α -モルホリノ-4-メチルチオアセトフェノン、 α -エチル- α -ベンジル- α -ジメチルアミノアセトフェノン、 α -エチル- α -ベンジル- α -ジメチルアミノ-4-モルホリノアセトフェノン、 α -エチル- α -ベンジル- α -ジメチルアミノ-3, 4-ジメトキシアセトフェノン、 α -エチル- α -ベンジル- α -ジメチルアミノ-4-メトキシアセトフェノン、 α -エチル- α -ベンジル- α -ジメチルアミノ-4-ジメチルアミノアセトフェノン、 α -エチル- α -ベンジル- α -ジメチルアミノ-4-メチルアセトフェノン、 α -エチル- α -(2-プロペニル)- α -ジメチルアミノ-4-モルホリノアセトフェノン、 α , α -ビス(2-プロペニル)- α -ジメチルアミノ-4-モルホリノアセトフェノン、 α -メチル- α -ベンジル- α -ジメチルアミノ-4-モルホリノアセトフェノン、および α -メチル- α -(2-プロペニル)- α -ジメチルアミノ-4-モルホリノアセトフェノンのようなアセトフェノン、 α , α -ジアルコキシアセトフェノン、 α -ヒドロキシアシルフェノン、O-

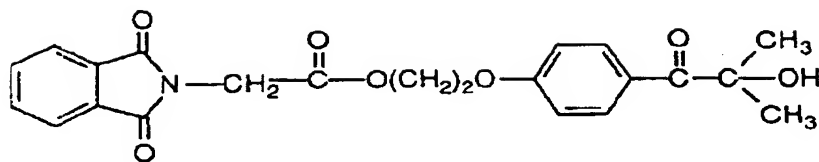
アシル α -オキシミノケトン、アシルホスフィン酸化物、フルオレノン、2-*t*-ブチルペロキシカルボニル-9-フルオレノン、4-*t*-ブチルペロキシカルボニル

ル-ニトロ-9-フルオレノン、および2, 7-ジ-*t*-ブチルペロキシカルボニル-9-フルオレノンのようなフルオレノン、および α -および β -ナフチルカルボニル化合物が含まれる。他の遊離基発生光反応開始剤の例示としては、トリアリールシリル-*t*-ブチルペロキシドのようなトリアリールシリルペルオキシド、アシルシラン、およびいくつかの有機金属化合物が含まれる。望ましい遊離基発生光反応開始剤はアセトフェノンである。

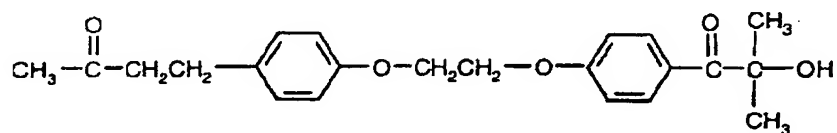
多分子光反応体の他の構成成分は波長特異的増感剤である。当該増感剤は通常、反応種発生光反応開始剤と結合（アソシエーション）しているとき、特定の波長を有する光子を吸収し、吸収したエネルギーを光反応開始剤に移動させるような化合物でもよい。実用的なものとしては、二つの種類の化合物が波長特異的増感剤として有効であると知られていて、すなわち、フタル酸誘導体およびフェニル置換脂肪族ケトンが挙げられる。それぞれの種類のうち特に有効なものとしてはそれぞれフタロイルグリシンおよび4-（4-ヒドロキシフェニル）ブタン-2-ワンである。

上記のとおり、本発明の多分子光反応体は反応種発生光反応開始剤と結合（アソシエーション）している波長特異的増感剤を含む。増感剤は光反応開始剤と単に混合されていてもよいし、光反応開始剤と結合していてもよい。例えば、増感剤は、共有結合、水素結合、ファンデルワールス結合、またはイオン結合により光反応開始剤と結合させてもよい。

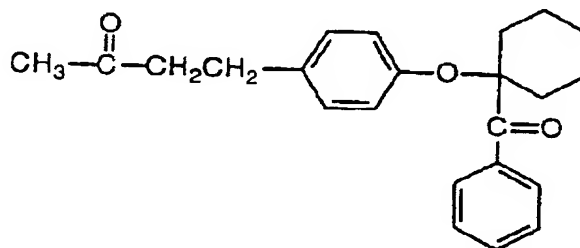
増感剤は光反応開始剤と共有結合していることが望ましい。本発明の反応種発生光反応開始剤として望ましくは、以下の構造式を有する2-[*p*-(2-メチルラクトイル)フェノキシ]エチル1, 3-ジオキソ-2-イソインドリンアセテートが挙げられる。



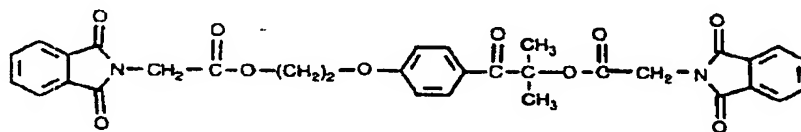
他の実施態様として、反応種発生光反応開始剤と結合している波長特異的増感剤として望ましくは、以下の構造式を有する 2-ヒドロキシ-2-メチル-4'-[2-[p-(3-オキシプロピル)フェノキシ]エトキシ]プロピオフェノンが挙げられる。



さらに他の実施態様として、反応種発生光反応開始剤と結合している波長特異的増感剤として望ましくは、以下の構造式を有する 4-[p-[(4-ベンゾイルシクロヘキシル)オキシ]フェニル]-2-ブタノンが挙げられる。



また他の実施態様として、反応種発生光反応開始剤と結合している波長特異的増感剤として望ましくは、以下の構造式を有する 2-ヒドロキシ-4'-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-メチルプロピオフェノンとの 1,3-ジオキソ-2-イソインドリン酢酸ジエステルが挙げられる。



先に述べたように、波長特異的増感剤は通常放射線の放射ピークに一致する吸収波長バンドを持つよう適合される。加えて、波長特異的増感剤は非常に強い吸収力を有している。例えば、波長特異的増感剤には、吸収極大で約5,000リットル毎モル (m o l e) 毎センチメートル (c m) ($\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) を越えるモル吸光係数を有するものがある。他の例として、波長特異的増感剤には、約10,000リットル (l) 毎モル (m o l e) $^{-1}$ 毎センチメートル (c m) $^{-1}$ を越えるモル吸光係数 (absorptivity) を有するものもある。さらに他の例として、波長特異的増感剤には、約20,000リットル (l) 毎モル (m o l e) $^{-1}$ 毎センチメートル (c m) $^{-1}$ を越えるモル吸光係数を有するものもある。

波長特異的増感剤の吸収特性は、単一の波長バンドに限定されない。多くの化合物が一つ以上の吸収波長バンドを示す。結果として、波長特異的増感剤は放射線の二つまたはそれ以上の波長バンドを吸収するよう適合している。あるいは、二つまたはそれ以上の波長特異的増感剤を反応種発生光反応開始剤と結合 (アソシエーション) してもよい。そのような二つまたはそれ以上の波長特異的増感剤は放射線の同じ波長バンドかまたは二つまたはそれ以上の異なった波長バンドを吸収することができる。

波長特異的増感剤を反応種発生光反応開始剤に結合する実施態様においては、既知の技術であるどのような好適な方法も、増感剤を光反応開始剤に結合させるのに用いることができる。そのような方法の選択は、増感剤や光反応開始剤に存在する官能基に依存し、一般の当業者が容易に選択することができる。そのような結合は、一つもしくはそれ以上の官能基を他の官能基に替える、または一つもしくはそれ以上のスペーサー分子を通すといった、分子中に現に存在する官能基

を結合する手段により達成できる。”スペーサー分子”という用語は結合プロセスを促進する全ての分子という意味で本明細書に使用される。例えば、スペーサー分子は立体障害を除去することによって結合反応を助けることができる。あるいは増感剤や光反応開始剤に含まれる官能基次第では、スペーサー分子によってより反応性が高く、またはより適切な官能基を使うことができる。スペーサー分子によって、より有利な配座になること、またはより有利なエネルギー輸送経路

が提供されることから、スペーサー分子が増感剤から光反応開始剤へのエネルギーの移動を助けることは予想されることである。

多分子光反応体を放射線に暴露することによって、結果として反応種が発生する。従って、多分子光反応体は、不飽和モノマーの重合や不飽和オリゴマー／モノマー混合物の硬化のために反応種を必要とするいかなる場合においても使用することができる。不飽和モノマーおよびオリゴマーは、一般の当業者に良く知られているいかなるものでもよい。加えて、重合体や硬化媒体にはまた、要求されているように顔料、増量剤、アミン相乗剤および一般の当業者に良く知られている他の添加剤のような他の材料をも含めることができる。

例えば、不飽和モノマーとオリゴマーの例としては、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、イソブチレン、スチレン、イソプレン、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、ビニルアクリレート、アリルメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシレートアクリレート、ビスフェノールAエポキシドとアクリル酸の反応生成物のようなエポキシアクリレート、アクリル酸とアジピン酸／ヘキサンジオールをベースにしたポリエステルとの反応生成物のようなポリエステルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートとジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートとの反応生成物のようなウレタンアクリレート、およびポリブタジエンジアクリレートオリゴマーが含まれる。

既に述べたように、多分子光反応体に暴露する放射線は、通常約4から約1,000ナノメートル (nm) の波長を有する。従って、放射線は近紫外線および遠紫外線もしくは真空紫外線を含む紫外線、可視線、および近赤外線であってよい。放射線としては、約100から約900ナノメートル (nm) の波長を有することが望ましい。放射線が約100から約700ナノメートル (nm) の波長を有することはより望ましい。

反応種発生光反応開始剤が有機化合物であるときは、放射線は約4から約400ナノメートル (nm) の波長を有する紫外線であることが望ましい。放射線が約100から375ナノメートル (nm) の波長を有することがより望ましく、約200から370ナノメートル (nm) の波長を有することがさらに望ましい。

。例えば、放射線は約222から308ナノメートル (nm) の波長を有してもよい。望ましくは放射線は、誘電バリヤー放電エキシマー灯からの非干渉性でパルス性の紫外線である。

波長特異的増感剤が有機化合物であるとき、放射線が約4から1,000ナノメートル (nm) の波長を有することが望ましい。放射線が約700から900ナノメートル (nm) の波長を有することはより望ましい。放射線が約785から825ナノメートル (nm) の波長を有することはさらに望ましい。最も望ましいのは放射線がおよそ800ナノメートル (nm) の波長を有することである。

誘電バリヤー放電エキシマー灯は（以下には”エキシマー灯”とも記している）例えば、U. Kogelschatz氏による”紫外線および真空紫外線エキシマー放射線の発生のための無音放電” (“Silent discharges for the generation of ultraviolet and vacuum ultraviolet excimer radiation.”) Pure & Appl. Chem., 62, No. 9, pp. 1667~1674 (1990)、およびE. Eliasson氏およびU. Kogelschatz氏による”誘電バリヤー放電からのUVエキシマー放射線” (“UV Excimer Radiation from Dielectric-Barrier Discharges.”) Appl. Phys. B, 46, pp. 299~303 (1988)に記述されている。エキシマー灯はスイス (Switzerland) LenzburgのABB Infocom Ltd., で開発され、現在はドイツ (Germany) KleinostheimのHeraeus Noblelight GmbHから手に入れることができる。

エキシマー灯は非干渉性でパルス性の紫外線を放射する。そのような放射線は比較的狭いバンドを持ち、すなわち半値幅は約5から100ナノメートル (nm) である。放射線は約5から50ナノメートル (nm) の半値幅を有することが望ましく、約5から25ナノメートル (nm) の半値幅であることはより望ましい。約5から15ナノメートル (nm) の半値幅であることは最も望ましい。

エキシマー灯から放射される紫外線は複数の波長で放射させることができ、そのバンドの中での一つかそれ以上の波長は最大強度で放射される。よって、バンド内のそれぞれの波長の強度に対する波長のプロットはベル型のカーブを示す。

エキシマー灯によって放射される紫外線の範囲の半値幅はベル型カーブの最大

高さの50%のところでベル型カーブの幅として定義されている。

エキシマー灯からの放射線は非干渉性でパルス性であり、パルスの周波数は通常約20から約300キロヘルツ（KHz）の範囲である交流給電の周波数に依存する。通常エキシマー灯は最大強度の放射線が発生する波長によって認識されもしくは言及され、本明細書および請求の範囲でその規約に従っている。したがって、通常紫外スペクトル全体にわたって、さらに可視部までもわたって放射する市販の有用な紫外線源と比較して、エキシマー灯放射線は本質的に単色である。

エキシマーは、特別なタイプのガス放電中において一時的に存在するような極端な状態下でのみ起こる不安定な励起状態の分子錯体である。一般的な例としては、二つの稀ガス電子間もしくは稀ガス原子とハロゲン原子の間の分子結合である。エキシマー錯体はマイクロセカンド未満で解離してしまい、解離している間紫外線の形をとって結合エネルギーを放つ。通常、誘電バリアーエキシマーは約125ナノメートル（nm）から約500ナノメートル（nm）の範囲で放射し、それはエキシマーガス混合物に依存する。

それゆえに、本発明は放射線に多分子光反応体を暴露することによって反応種を発生させる方法を提供するもので、その多分子光反応体は反応種発生光反応開始剤と結合（アソシエーション）している波長特異的増感剤を含むものである。また、上記のとおり、多分子光反応体は、不飽和モノマーの重合や不飽和オリゴマー／モノマー混合物の硬化のような反応種を必要とする、いかなる状況にも使用することができる。

より詳細には、本発明はまた不飽和重合性材料を重合する方法を提供し、本発明の多分子光反応体と不飽和重合性材料とを混合することおよびその混合物に照射することを含む。混合物が約4から約1,000ナノメートル（nm）の波長を持つ放射線で照射されることが望ましい。不飽和重合性材料、多分子光反応体および、不飽和重合性材料を重合する方法において使用する放射線は上記に十分

記述されている。ある実施態様において、不飽和重合性材料は不飽和オリゴマー／モノマー混合物である。

さらに本発明は、本発明の多分子光反応体および放射線に暴露することによって硬化できる不飽和重合性材料を含む接着性組成物を提供する。同様に本発明はまた、本発明の接着性組成物で互いに接着された少なくとも二つの層を有し、少なくとも一つの層はセルロースもしくはポリオレフィン不織ウェブ (nonwoven web) またはフィルムであり、前記接着性組成物が放射線の暴露によってすでに硬化されている積層構造体を提供する。さらに本発明は、少なくとも二つの層を有し、少なくとも一つの層がセルロースもしくはポリオレフィン不織ウェブまたはフィルムであり、本発明の接着性組成物が前記層の間にある構造体を用意し、前記接着性組成物を硬化させるために接着性組成物に照射することを含む積層する方法を提供する。実施例にて使用される不飽和重合性材料、多分子光反応体および、放射線は上記に十分記述されている。

本発明はまた、不飽和重合性材料と本発明の多分子光反応体との混合物を含む組成物を繊維に塗布し、その組成物を硬化させるのに有効な量の放射線を繊維上の塗料に照射することによって製造されるポリマー被覆繊維を提供する。ある1つの実施態様としては、不飽和重合性材料は不飽和オリゴマー／モノマー混合物とする。本発明はまた、不飽和重合性材料と本発明の多分子光反応体との混合物を含む組成物を繊維に塗布し、その組成物を硬化させるのに有効な量の放射線を繊維上の塗料に照射することを含む被覆繊維の製造方法を提供するものである。ある実施例において、不飽和重合性材料は不飽和オリゴマー／モノマー混合物とする。本実施例にて使用される不飽和重合性材料、多分子光反応体および、放射線は上記に十分記述されている。

本発明はさらに、不飽和重合性材料と本発明の多分子光反応体との混合物を含む組成物をウェブに塗布し、その組成物を硬化させるのに有効な量の放射線をウェブ上の塗料に照射することにより製造されるポリマー被覆ウェブを提供する。また本発明は、不飽和重合性材料と本発明の多分子光反応体との混合物を含む組成物をウェブに塗布し、その組成物を硬化させるのに有効な量の放射線をウェブ上の塗料に照射することを含む被覆ウェブの製造方法を提供する。

本発明の多分子光反応体を混合した重合性材料は既知の技術であるいかなる方

法によっても混合することができ、その混合物は材料を重合するのに十分な量の放射線を照射されるものである。材料を重合するのに有効な放射線の量は、一般の当業者によって容易に確定できるものであり、それは重合性材料の性質と量、放射線の強度と波長、および放射線に暴露する時間に左右される。

また、ウェブや繊維上のポリマー塗料は、混合物が放射線に暴露することで効率的に重合する限り、それらに塗布された混合物の厚さにより、望まれるどんな厚さにしてもよいことがわかる。本発明の混合物をウェブもしくは繊維に塗布するためには既知の技術であるどのような方法でも使用することができる。

本明細書に使用されている”繊維”という用語は糸状構造体を意味する。本発明に使用される繊維は既知のどのような繊維も使用できる。”ウェブ”もしくは”不織ウェブ”という用語は、一つもしくはそれ以上不織布様に重なり合って連続している繊維を含むウェブ状のものを意味するよう互換性を持って使用される。既知の技術であるどのような不織布繊維も本発明で使用する。

本発明の積層構造体に関しては、少なくとも1つの層に十分放射が透過して混合物が十分に重合され得る状態であれば、どのような層で適用されてもよい。よって既知の技術であるどのようなセルロースもしくはポリオレフィン不織ウェブもしくはフィルムでも放射線が透過できさえすれば層の一つとして使用することができる。さらに、混合物を重合させるに有効な放射線の量は一般の当業者によって容易に確定できるものであり、光反応体組成物の性質と量、重合性材料の性質と量、混合物の厚み、層の性質と厚み、放射線の強度と波長、および放射線に暴露する時間に左右される。

本発明は以下の実施例によってより詳しく記述される。しかしながらそのような実施例は、いかなる点でも本発明の精神も範囲をも限定するものではないと解釈される。実施例において、特に明記しない限りすべての部分は重量で表す。

実施例 1

この実施例は二分子光反応体である2[p-(2-メチルラクトイル)フェノキシ]エチル1,3-ジオキソ-2-イソインドリンアセテートの製法について

説明するものである。

250ミリリットル (ml) の三つ口丸底フラスコに、コンデンサーと二つのガラス栓を伴ったDean and Stark装置を取り付けた。フラスコに20.5 g (0.1 mol) のフタロイルグリシン (Wisconsin州、MilwaukeeのAldrich Chemical Company)、24.6 g (0.1モル (mole)) のDarcure® 2959 (α , α -ジメチル- α -ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシエトキシ) アセトフェノン、(New York州、Hawthorneの、Ciba-Geigy Corporation)、100ミリリットル (ml) のベンジン (Aldrich)、および0.4 g のp-トルエンスルホン酸 (Aldrich) を充填した。結果として得られた混合物を還流温度で3時間加熱し、加熱後Dean and Stark装置内に1.8ミリリットル (ml) (0.1 mol) の水を集水した。溶媒を除去し、43.1 g の白色粉末を得た。ヘキサン中 (米国Pennsylvania州、Pittsburghの、Fisher Scientific) の30容量%エチルアセテートからその粉末を再結晶し、153~4℃の融点を有する40.2 g (93%収率) の白色結晶質粉末を得た。

予測される構造を赤外および核磁気共鳴分析によって検証した。粉末の赤外はヌジョール法で得られ、3440、1760、1680、および1600センチメートル (cm)⁻¹ で吸収極大を示した。粉末の核磁気共鳴データは以下の通りであった。

¹H NMR (CDCl₃) : 1.64 (s), 4.25 (m), 4.99 (m), 6.92 (m), 7.25 (m), 7.86 (m), 7.98 (m), 8.06 (m) ppm.

実施例2

この実施例は二分子光反応体である2-ヒドロキシ-2-メチル-4'-[2-[p-(3-オキシブチル)フェノキシ]エトキシ]プロピオフェノンの製法をについて説明したものである。製造は二段階にわたって実施された。

100ミリリットル (ml) 丸底フラスコに24.6 g (0.1 mol) のDarcure® 2959、20ミリリットル (ml) のトルエン (Aldrich)、11.9 g (0.1 mol) のチオニルクロリド (Aldrich)、および0.5ミリリットル (ml) のピリジン (Aldrich) を充填した。フラスコにコンデンサーを取り付け、反応混合物を還流温度で2時間加熱した。溶媒を減圧で (0.1 Torr)

蒸留することによって取り除き、精製せずに使用される無色の固体を得た。

コンデンサーと電磁攪拌棒を取り付けた250ミリリットル (ml) の三つ口丸底フラスコに17.6 g (0.1 mol) の4-(4-ヒドロキシフェニル)ブタン-2-ワン(Aldrich)、上記に記載したように製造したクロロ置換D a r c u r ® 2959 (α, α-ジメチル-α-ヒドロキシ-4-(2-クロロエトキシ)アセトフェノン)、1.0ミリリットル (ml) のピリジン、および100ミリリットル (ml) の無水テトラヒドロフラン(Aldrich)を加えた。混合物を還流温度で3時間加熱し、その後溶媒の一部(約60容量%)を減圧下で除去した。残留混合物を氷水にそそぎ込み、二部のジエチルエーテル(Aldrich)50ミリリットル (ml) アリコートとともに抽出した。エーテル抽出物を無水硫酸マグネシウム上で混合し乾燥した。溶媒を除去した後39.1 gの白色固体が残った。実施例1で述べた固体の再結晶により、142~3℃の融点を有する白色結晶質粉末36.7 g (91%収率)を得た。

予測される構造を赤外および核磁気共鳴分析によって検証した。粉末の赤外はヌジョール法で得られ、3460、1740、1700、1620、および1600センチメートル (cm)⁻¹で吸収極大を示した。粉末の核磁気共鳴データは以下の通りであった。

¹H NMR (CDCl₃) : 1.62 (s), 4.2 (m), 4.5 (m), 6.9 (m) ppm.

実施例3

この実施例では、二分子光反応体である[p-[(4-ベンゾイルシクロヘキシル) オキシ] フェニル]-2-ブタノンの製法を説明する。

コンデンサーと栓を取り付けた250ミリリットル (ml) 二口丸底フラスコに20.4 g (0.1 mol) のI r g a c u r e ® 184 (Ciba-Geigy)および100ミリリットル (ml) の無水テトラヒドロフランを加えた。混合物をかき混ぜ、フラスコをアルゴンでフラッシュしている間に氷/塩浴温度まで冷却した。結果として得られた溶液に20.0 g (0.15 mol) の塩化アルミニウム (A l d r i c h) を40分以上かけてゆっくりと加えた。結果として得られた

混合物をさらに20分間攪拌した。その後混合物に17.6 g (0.1 mol) の4-(4-ヒドロキシフェニル)ブタン-2-ワンを加えた。新しい混合物を周囲温度まで暖まるように夜通し攪拌した。そして結果として得られた混合物を氷水にそそぎ込み、三部の50ミリリットル (ml) ジエチルエーテルとともに抽出した。エーテルを取り除くことによって34.1 gの白色固体を得た。ヘキサン中10容量%エチルアセテートから固体を再結晶することによって136~8℃の融点を有する白色結晶質粉末を30.2 g (83%) 得た。

予測される構造を赤外および核磁気共鳴分析によって検証した。粉末の赤外スペクトルはヌジヨール法で得られ、1760、1740、1620、および1600センチメートル (cm)⁻¹で吸収極大を示した。粉末の核磁気共鳴データは以下の通りであった。

¹H NMR (CDCl₃) : 2.10 (s), 2.70 (m), 6.80 (m), 6.92 (m), 8.42 (m) ppm.

実施例4

この実施例では、三分子光反応体である1,3-ジオキソ-2-イソインドリン酢酸の2-ヒドロキシ-4'-(2-ヒドロキシエトキシ)2-メチルプロピオフェノンとのジエステルの製法について説明する。

250ミリリットル (ml) の二口丸底フラスコにコンデンサーとDean and Stark装置を取り付けた。フラスコに41.0 g (0.2 mol) のフタロイルグリシン、24.6 g (0.1 mol) のDarcure® 2959、100ミリリットル (ml) のベンゼン、および3ミリリットル (ml) の濃縮スルホン酸 (Fisher) を充填した。混合物を還流温度で三時間加熱し、加熱後Dean and Stark装置内に3.6ミリリットル (ml) (0.2 mol)

の水を集水した。反応混合物から溶媒を取り除くことによって61.8 gの固体を得た。実施例1に記述したように材料を再結晶し168~9℃の融点を有する生成物を57.6 g (93%) 得た。

予測される構造を赤外および核磁気共鳴分析によって検証した。粉末の赤外ス

ペクトルはヌジヨール法で得られ、1760、1740、1620、および1600センチメートル (cm)⁻¹で吸収極大を示した。粉末の核磁気共鳴データは以下の通りであった。

¹H NMR (CDCl₃) : 1.64 (s), 4.25 (m), 4.49 (m), 6.91 (m), 7.30 (m), 7.84 (m), 7.98 (m), 8.06 (m) ppm.

実施例5

この実施例では、実施例1から4までの多分子光反応体を含む接着剤を、エキシマー灯からの紫外線に暴露することによる硬化反応の評価を記述している。

実質的にKozelschitzおよびEliasson他が説明したエキシマー灯、supraエを使用し、それを図1に図示する。図1に関して、エキシマー灯100は三つの同軸石英円筒および二つの同軸電極からなる。外部同軸石英円筒102は、その末端に中心同軸石英円筒104に向けて導線を取り付け、環状の放電スペース106を形成した。エキシマー形成ガス混合物を環状の放電スペース106に封入した。内部同軸石英円筒108を中心円筒104の中に配置した。内部同軸電極110は、内部円筒108の周りに巻き付けられたワイヤーからなる。外部同軸電極112は、複数の開口部114を有する金網からなる。内部同軸電極110および外部同軸電極112は高圧発電器116に接続される。同軸電極110および112に交流高電圧をかけることによって放電を維持した。作業周波数は40キロヘルツ (kHz)、作業電圧は10キロボルト (kV) であった。冷却水を内部同軸石英円筒108に通し、それによって光源の外面温度を約120℃未満に維持した。結果として得られる紫外線は線118で示したように開口部114を通して照射された。4つのランプ100を並んで据え付けられた組立品とし

て平行配置にランプを使用した。

標準接着剤混合物を90重量部のGenomer®D1500B 二官能ポリエ

ステルウレタンアクリレート (Difunctional Polyester Urethane Acrylate) (米

国New York州、New Yorkの、Mader, Biddle Sawyer Corporation)および9重量部のペンタエリスリトールトリアクリレート(Pennsylvania州、Warringtonの、Polysciences, Inc.)とを混合することによって製造した。混合物を電磁攪拌棒により80℃で20分間攪拌した。

標準接着剤混合物のアリコートに実施例1～4それぞれの化合物を加えた。二つの対照混合物としては、市販の光反応開始剤であるIrgacure®907

(α , α -ジメチル- α -モルフォリノ-4-メチルチオフェニルアセトフェノンもしくは2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1、Ciba-Geigy)を対照Aとして、Darcure®2959を対

照Bを用いて調製した。それぞれの場合で、加えた光反応開始剤もしくは光反応体の量は1重量部であった。それぞれ結果として得られた混合物を念入りに攪拌した。それぞれの混合物の何滴かを金属板(Ohio州、ClevelandのQ-Panel Company,)に置き、ドローダウン棒(Florida州、Oldsmarの、Industry Tech.)を用いて約0.6mil(約0.015mm)厚みのフィルムになるよう塗布した。その後それぞれのフィルムをKrCl*エキシマー灯から照射された222ナノメートル(nm)紫外線にフィルムが硬化するに十分な時間(通し硬化時間(through-cure time))暴露した。

接着剤のフィルムは、引っ掻き強度試験に合格した時点で完全にすなわちフィルムの厚み全部を通して硬化したと考えられた。M. Braithwaite氏他による”塗料、インクおよびペイントのための紫外線および電子ビーム配合物の化学と技術”(“Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints,”) Vol. IV, SITA Technology Ltd., London, 1991, pp. 11~12を参照のこと。結果表1に示す。

表1

一定光反応体濃度における通し硬化時間の概要

<u>光反応体</u>	<u>通し硬化時間（秒）</u>
対照A	15.0
対照B	12.4
実施例1	2.0
実施例2	3.2
実施例3	4.6
実施例4	2.2

実施例6

実施例5の手順をさまざまな濃度の光反応体を用いて繰り返した。対照光反応開始剤もしくは光反応体含有する接着剤を100重量部得られるに足りるようペンタエリスリトールトリアクリレートの量を減らした。結果の概要を表2に示す。（1%濃度の対照光反応開始剤もしくは光反応体のデータは実施例1のものである。）

表2

反応体濃度を変化させたときの通し硬化時間の概要

<u>光反応体</u>	<u>通し硬化時間（秒）</u>			
	<u>1%</u>	<u>2%</u>	<u>3%</u>	<u>4%</u>
対照A	15.0	11.0	8.0	5.0
対照B	12.4	7.4	5.8	4.0
実施例1	2.0	1.4	0.9	0.5
実施例2	3.2	2.6	1.9	1.1
実施例3	4.6	3.9	2.7	2.0
実施例4	2.2	1.6	1.0	0.6

本発明の多分子光反応体によって硬化率の驚くべき改良が成されたことを表1および表2のデータは明らかに示しており、同時に表2のデータを光反応体濃度に対する通し硬化時間としてプロットした。図2に示す結果として得られたプロットはそのような驚くべき改良を劇的に表している。

実施例7

通し硬化時間におけるフィルム厚さの影響を測定するため、対照Bおよび実施例1の多分子光反応体のみを使用して、一連の実験を実施例5に説明したようにして行った。それぞれの場合において、対照光反応開始剤もしくは光反応体の濃度は4重量%であった。結果の概要を表3に示す。(0.6milフィルム厚さのデータは表1からのものである。)

表3

フィルム厚さを変化させたときの通し硬化時間の概要

<u>フィルム厚さ</u>		<u>通し硬化時間(秒)</u>	
<u>Mils</u>	<u>mm</u>	<u>対照B</u>	<u>実施例1</u>
0.6	0.015	4.0	0.5
1.0	0.025	6.1	0.8
2.0	0.051	14.2	1.4
3.0	0.076	21.0	2.0

用いられたフィルム厚にかかわらず、実施例1の多分子光反応体はあきらかにより速い硬化率を提供した。改良の程度およびどのような傾向が存在するかをより見やすくするために、表3のデータをミル(mil)単位でのフィルム厚に対する通し硬化時間としてプロットした。それらのプロットを図3に示す。それぞれの場合、フィルム厚が通し硬化時間に比例して作用することは明らかであると同時に、フィルム厚の増加に伴う対照光反応開始剤の硬化時間の増加の割合は、実施例1の多分子光反応体のそれよりもはるかに大きい。

本発明の多分子光反応体が高いモル吸光係数を有するため、フィルム厚を極めて厚くするとフィルム厚/硬化限度を観察することができることがわかるであら

う。例えば、実施例1の光反応体を含む25ミル(mil)(約0.64-mm)の接着剤フィルムは、たとえフィルムの表面もしくは上部が引っ掻き強度試験に通ったとしても、フィルムを支持している金属板に隣接している側はなお粘着性のままだった。

実施例8

他の紫外線光源からの放射線に暴露することによるフィルムの硬化特性をテストするために、対照A、対照B、および実施例1の光反応体を使用して実施例1の手順を繰り返した。この場合、エキシマー灯に代わって、550ワットで広範

囲スペクトル放射のHanovia中圧水銀灯(New Jersey州、Newarkの、Hanovia Lamp Co.)を用いた。ランプから照射される試料までの距離は約41センチメートル(cm)(約16インチ)とした。結果の概要を表4に示す。

表4

中圧水銀灯を用いた結果の概要

<u>光反応体</u>	<u>通し硬化時間</u>
対照A	60秒
対照B	90秒
実施例1	15秒

本発明の多分子光反応体は、既知の光反応開始剤に比較して、たとえ放射線がエキシマー灯の特徴である本質的な単色光放射でなくても明らかに優れている。多分子光反応体を特定波長バンドに対して効果的に同調させることによって、たとえばそのような放射線の濃度が、例えばエキシマー灯のような狭いバンド放射体からくる放射よりかなり低くとも”同調”波長バンドと一致する放射線源の放射スペクトルにおいてどのような放射線をもより有効なものにすることができる。言い換えれば、本発明の多分子光反応体の有用性は、狭い波長バンド放射線源の手に入れ易さや使用にも左右されるものでない。

実施例9

最後に、増感剤と光反応開始剤とを単に混合したものを用いて実施例5の手順

を繰り返した。二つの混合物を試験した。第一の試料（混合物A）は対照Aとフタロイルグリシンからなり、それぞれ接着剤に対して1%の割合で存在した。第二の試料（混合物B）は対照Bとフタロイルグリシンからなり、同じようにそれぞれ接着剤に対して1%の割合で存在した。結果を表5に示す。

表5

増感剤と光反応開始剤の混合物を用いた結果の概要

混合物	通し硬化時間
A	12.8秒
B	10.1秒

実施例5の表1から、1重量%のレベルでの対照AおよびBの通し硬化時間がそれぞれ15.0および12.4秒であったことが思い出される。同様に実施例1の二分子光反応体は1重量%のレベルで含まれているが、この通し硬化時間が2.0秒であったことも思い出される。表5にて概要を述べた混合物中のそれぞれの成分が1重量%のレベルで含まれるという事実が与えられていることから、これらの実施例における増感剤と光反応体の混合物は光反応開始剤単独以上の効果が得られていないことは明らかである。従って、これらの実施例の多分子光反応体を使用して得られた独特な結果は、増感剤が遊離基発生光反応開始剤に共有結合していることによるものであった。それにもかかわらず、増感剤と光反応開始剤との物理的混合物が、光反応開始剤単独を使用して達成できる結果よりも良い結果が得られると考えられている。そのような混合物は配合および／もしくは二つの成分の量を改良することによって、能率的に活用できると仮定される。

明細書は、その明確な実施例に関して詳細に記述されているが、前記したことを全て理解するに至っている当業者は、これらの実施例の改造、変更、および均等物を容易に思いつくことができる。したがって本発明の範囲は、添付の特許請求の範囲、およびそれに対する全ての均等物の範囲として評価されるべきものである。

【図1】

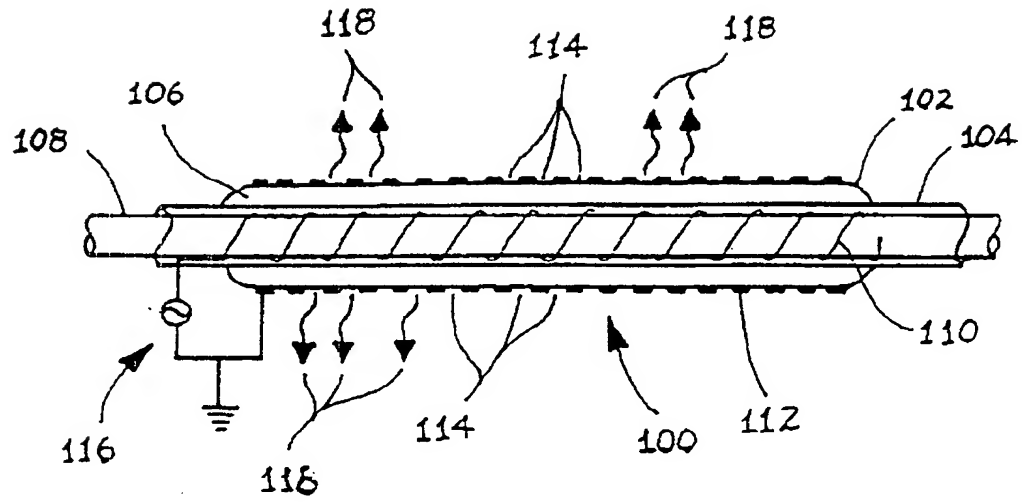


FIG. 1

【図2】

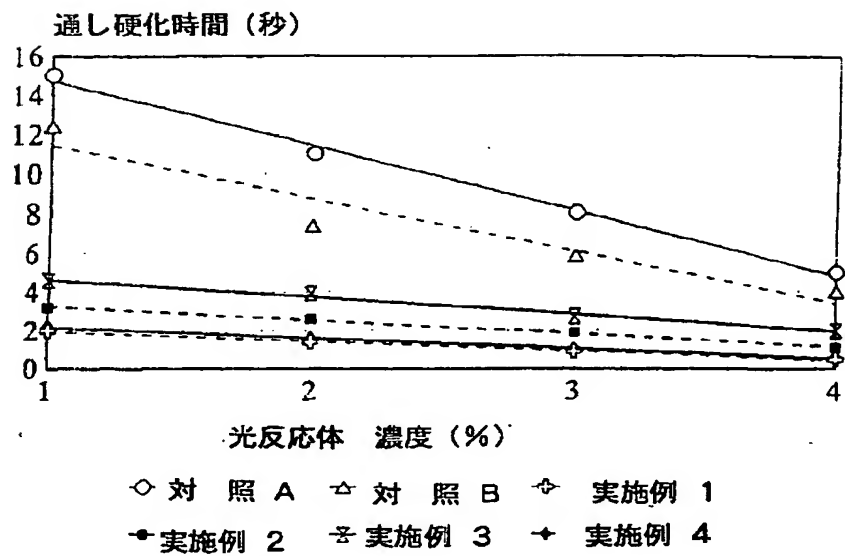


FIG. 2

【図3】

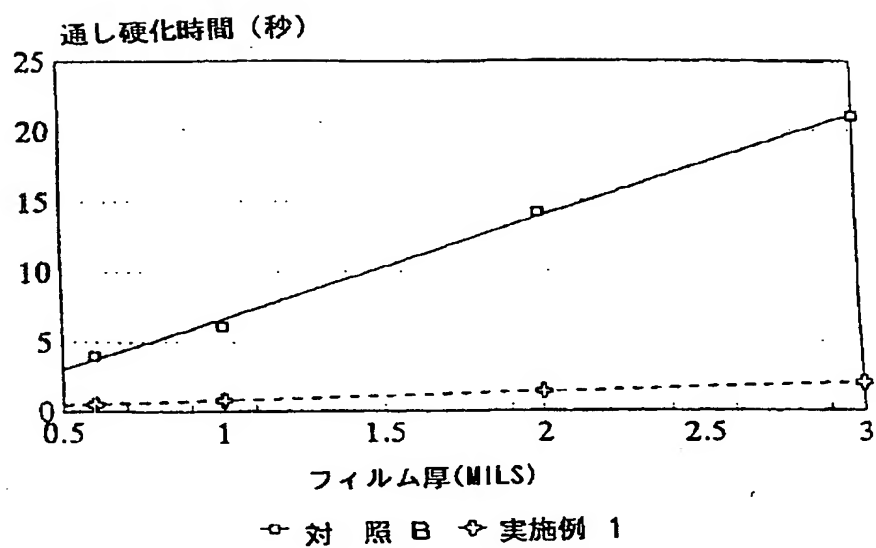


FIG. 3

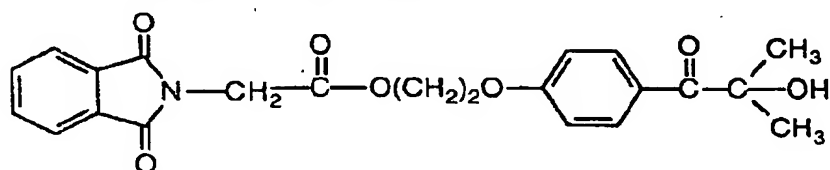
【手続補正書】特許法第184条の7第1項

【提出日】1995年12月22日

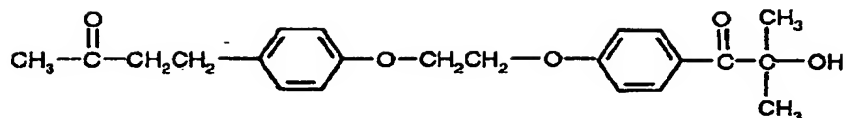
【補正内容】

請求の範囲

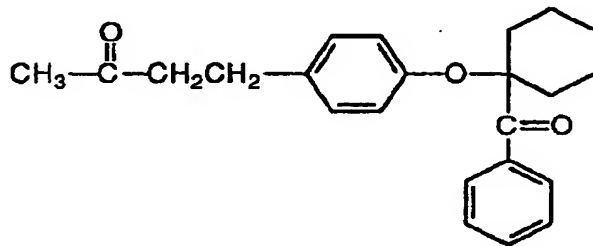
1. 吸収極大で約5,000リットル(l)毎モル(mole)毎センチメートル(cm)以上のモル吸光係数を有する、反応種発生光反応開始剤と共有結合している、波長特異的増感剤を用意し、前記波長特異的増感剤に照射することを含む反応種を発生させる方法。
2. 前記波長特異的増感剤が、約4から約1000ナノメートル(nm)の波長を有する放射線を照射される請求の範囲第1項に記載の方法。
3. 前記反応種発生光反応開始剤と共有結合している前記波長特異的増感剤が、約0.5以上の量子収率を有する請求の範囲第1項に記載の方法。
4. 発生する前記反応種が、遊離基、カルベン、ニトレン、アニオン、またはカチオンである請求の範囲第1項に記載の方法。
5. スペーサー分子が、前記波長特異的増感剤と前記反応種発生光反応開始剤との間に位置する請求の範囲第1項に記載の方法。
6. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体またはフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である請求の範囲第1項に記載の方法。
7. 前記反応種発生光反応開始剤と結合している前記波長特異的増感剤が以下の構造式を有する請求の範囲第1項に記載の方法。



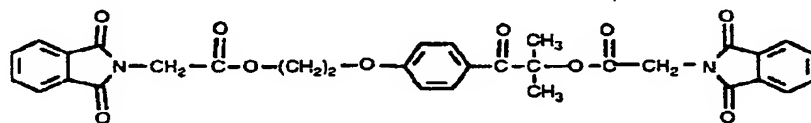
8. 前記反応種発生光反応開始剤と結合している前記波長特異的増感剤が以下の構造式を有する請求の範囲第1項に記載の方法。



9. 前記反応種発生反応開始剤と結合している前記波長特異的増感剤が以下の構造式を有する請求の範囲第1項に記載の方法。



10. 前記反応種発生光反応開始剤と結合している前記波長特異的増感剤が以下の構造式を有する請求の範囲第1項に記載の方法。



11. 約0.5以上の量子収率を有する、反応種発生光反応開始剤と共有結合している、波長特異的増感剤を用意し、前記波長特異的増感剤に照射することを含む反応種を発生させる方法。

12. 前記波長特異的増感剤が、約4から約1,000ナノメートル(nm)の

波長を有する放射線を照射される請求の範囲第11項に記載の方法。

13. 発生する前記反応種が、遊離基、カルベン、ニトレン、アニオン、もしくはカチオンである請求の範囲第11項に記載の方法。

14. スペーサー分子が、前記波長特異的増感剤と前記反応種発生光反応開始剤との間に位置する請求の範囲第11項に記載の方法。

15. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体もしくはフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である請求の範囲第11項に記載の方法。

16. 反応種発生光反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含む光反応体であって、前記波長特異的増感剤が吸収極大で約5,000リットル(1)毎モル(mole)毎センチメートル(cm)以上のモル吸光係数を有する、不飽和重合性材料と混合された前記光反応体を用意し、前記光反応体と混合された前記不飽和重合性材料に照射することを含む不飽和重合性材料を重合する方法。

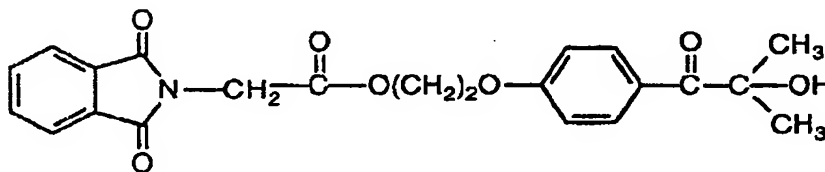
17. 前記光反応体と混合された前記不飽和重合性材料が、約4から約1,000ナノメートル(nm)の波長を有する放射線を照射される請求の範囲第16項に記載の方法。

18. 前記反応種発生光反応開始剤は、照射されたとき、遊離基、カルベン、ニトレン、アニオン、またはカチオンである反応種を発生させる請求の範囲第16項に記載の方法。

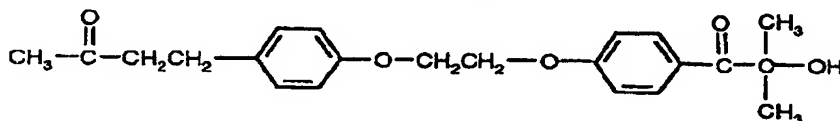
19. 前記不飽和重合性材料が、不飽和オリゴマー／モノマー混合物である請求の範囲第16項に記載の方法。

20. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体もしくはフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である請求の範囲第16項に記載の方法。

21. 前記反応種発生光反応開始剤と共有結合している前記波長特異的増感剤が以下の構造式を有する請求の範囲第16項に記載の方法。



22. 前記反応種発生反応開始剤と共有結合している前記波長特異的増感剤が以下の構造式を有する請求の範囲第16項に記載の方法。



23. 前記反応種発生反応開始剤と共有結合している前記波長特異的増感剤が以

CC(=O)CCc1ccc(OCC2(C(=O)c3ccccc3)CCCC2)cc1O=C1C(=O)N(C1)CC(=O)OCCOC(c1ccc(cc1)C(=O)C(C)(C)OC(=O)CCN2C(=O)c3ccccc3C2=O)c4ccccc4

3 1. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体もしくはフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である請求の範囲第27項に記載の方法。

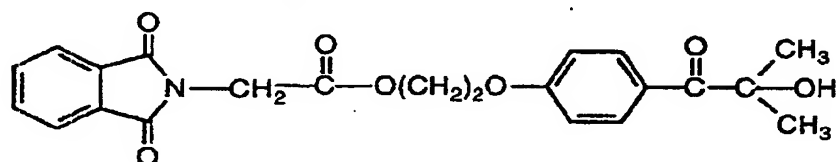
32. 不飽和重合性材料と混合された光反応体を含む接着性組成物であつて、前記組成物は放射線に暴露することにより硬化可能であり、前記光反応体が反応種発生反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含み、前記波長特異的増感剤が吸収極大で約5,000リットル(1)毎モル(mole)毎センチメートル(cm)以上のモル吸光係数を有する接着性組成物。

33. スペーサー分子が、前記波長特異的増感剤と前記反応種発生光反応開始剤との間に位置する請求の範囲第32項に記載の接着性組成物。

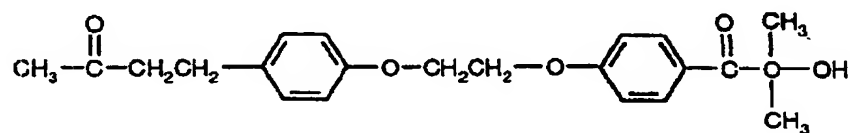
34. 前記反応種発生光反応開始剤は、照射されたとき、遊離基、カルベン、ニトレン、アニオン、もしくはカチオンである反応種を発生させる請求の範囲第32項に記載の接着性組成物。

35. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体もしくはフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である請求の範囲第32項に記載の接着性組成物。

36. 前記光反応体が以下の構造式を有する、2-[p-(2-メチルラクトイル)フェノキシ]エチル-1,3-ジオキソ-2-イソインドリンアセテートである請求の範囲第32項に記載の接着性組成物。

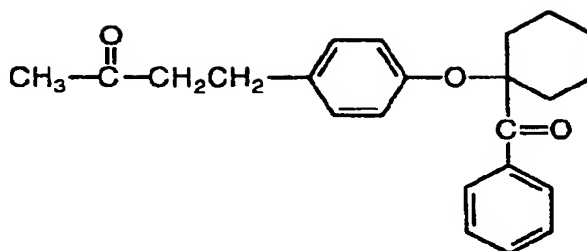


37. 前記光反応体が以下の構造式を有する、2-ヒドロキシー-2-メチル-4'-[2-[p-(3-オキソブチル)フェノキシ]エトキシ]プロピオフェノンである請求の範囲第32項に記載の接着性組成物。

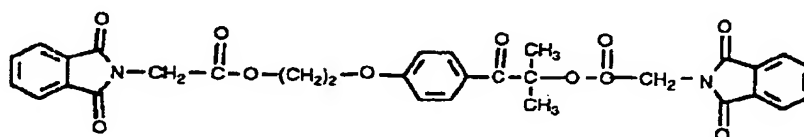


38. 前記光反応体が以下の構造式を有する、4-[p-[(4-ベンゾイルシクロヘキシル)オキシ]-フェニル]-2-ブタノンである請求の範囲第32項

に記載の接着性組成物。



39. 前記光反応体が以下の構造式を有する、1,3-ジオキソ-2-イソインドリン酢酸の2-ヒドロキシ-4'-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-メチルプロピオフェノンとのジエステルである請求の範囲第32項に記載の接着性組成物。



40. 前記光反応体が、約0.5以上の量子収率を有する請求の範囲第32項に記載の接着性組成物。

41. 接着性組成物により接着している少なくとも二つの層を有し、少なくとも一つの層がセルロースもしくはポリオレフィン不織ウェブまたはフィルムである積層体であって、前記接着性組成物が不飽和重合性材料および光反応体を含み、前記光反応体が反応種発生光反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含み、前記組成物が放射線に暴露することによってすでに硬化しており、前記波長特異的増感剤が吸収極大で約5,000リットル(1)毎モル(mole)毎センチメートル(cm)以上のモル吸光係数を有する積層構造体。

42. 前記反応種発生光反応開始剤が放射線に暴露したとき、遊離基、カルベン、ニトレン、アニオン、もしくはカチオンである反応種を発生させる請求の範囲第41項に記載の積層構造体。

43. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体もしくはフェニル置換脂肪族ケ

トン誘導体である請求の範囲第41項に記載の積層構造体。

44. スペーサー分子が、前記波長特異的増感剤と前記反応種発生光反応開始剤との間に位置する請求の範囲第41項に記載の積層構造体。

45. 前記光反応体が、約0.5以上の量子収率を有する請求の範囲第41項に記載の積層構造体。

46. 少なくとも二つの層を有し、少なくとも一つの層がセルローズもしくはポリオレフィン不織ウェブまたはフィルムであり、接着性組成物が前記層の間にある構造体を用意し、前記接着性組成物を硬化するために前記接着性組成物に照射することを含む構造体の積層方法であって、前記接着性組成物が不飽和重合性材料と混合された光反応体を含み、前記光反応体が反応種発生反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含み、前記波長特異的増感剤が吸収極大で約5,000リットル(l)毎モル(mole)毎センチメートル(cm)以上のモル吸光係数を有する構造体の積層方法。

47. 前記接着性組成物が、約4から約1,000ナノメートル(nm)の波長を有する放射線を照射される請求の範囲第46項に記載の方法。

48. 前記反応種発生光反応開始剤は、照射されたとき、遊離基、カルベン、ニトレン、アニオン、もしくはカチオンからなる群から選択された反応種を発生させる請求の範囲第46項に記載の方法。

49. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体である成分とフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である成分からなる群から選択される請求の範囲第46項に記載の方法。

50. スペーサー分子が、前記波長特異的増感剤と前記反応種発生光反応開始剤との間に位置する請求の範囲第46項に記載の方法。

51. 前記光反応体が、約0.5以上の量子収率を有する請求の範囲第46項に記載の方法。

52. 不飽和重合性材料と混合され、反応種発生反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含む光反応体を含む接着性組成物であって、放射線に暴露することにより硬化可能であり、前記光反応体が約0.5以上の量子収率を有する

接着性組成物。

53. スペーサー分子が、前記波長特異的増感剤と前記反応種発生光反応開始剤との間に位置する請求の範囲第52項に記載の接着性組成物。

54. 前記反応種発生光反応開始剤は、照射されたとき、遊離基、カルベン、ニトレン、アニオン、またはカチオンというような反応種を発生させる請求の範囲第52項に記載の接着性組成物。

55. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体もしくはフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である請求の範囲第52項に記載の接着性組成物。

56. 接着性組成物で接着している少なくとも二つの層を有し、少なくとも一つの層がセルロースもしくはポリオレフィン不織ウェブまたはフィルムである積層構造体であって、前記接着性組成物が不飽和重合性材料および光反応体を含み、前記光反応体は反応種発生光反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含み、前記組成物は放射線に暴露することによってすでに硬化しており、前記光反応体が約0.5以上の量子収率を有する積層構造体。

57. 前記反応種発生光反応開始剤が放射線に暴露したとき、遊離基、カルベン、ニトレン、アニオン、またはカチオンである反応種を発生させる請求の範囲第56項に記載の積層構造体。

58. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体もしくはフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である請求の範囲第56項に記載の積層構造体。

59. スペーサー分子が、前記波長特異的増感剤と前記反応種発生光反応開始剤との間に位置する請求の範囲第56項に記載の積層構造体。

60. 少なくとも二つの層を有し、少なくとも一つの層がセルロースもしくはポリオレフィン不織ウェブまたはフィルムであり、接着性組成物が前記層の間にある構造体を用意し、前記接着性組成物に照射して前記接着性組成物を硬化する構造体の積層方法であって、前記接着性組成物が不飽和重合性材料と混合された光反応体を含み、前記光反応体が反応種発生反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含み、また前記光反応体が約0.5以上の量子収率を有する構造体を積層する方法。

61. 前記反応種発生光反応開始剤は、照射されたとき、遊離基、カルベン、ニ

トレン、アニオン、もしくはカチオンからなる群から選択される反応種を発生させる請求の範囲第60項に記載の方法。

62. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体である成分とフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である成分からなる群から選択される請求の範囲第60項に記載の方法。

63. スペーサー分子が、前記波長特異的増感剤と前記反応種発生光反応開始剤との間に位置する請求の範囲第60項に記載の方法。

64. 反応種発生光反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含み、前記波長特異的増感剤が吸収極大で約5,000リットル(l)毎モル(mole)毎センチメートル(cm)以上のモル吸光係数を有する光反応体と不飽和重合性材料との混合物を含む組成物を塗布した繊維を用意する工程、および前記組成物を硬化させるに十分な量の放射線で繊維上の塗料を照射する工程によって製造されるポリマー被覆繊維。

65. 前記不飽和重合性材料が、不飽和オリゴマー/モノマー混合物である請求の範囲第64項に記載のポリマー被覆繊維。

66. スペーサー分子が、前記波長特異的増感剤と前記反応種発生光反応開始剤との間に位置する請求の範囲第64項に記載のポリマー被覆繊維。

67. 前記反応種発生光反応開始剤は、照射されたとき、遊離基、カルベン、ニトレン、アニオン、またはカチオンである反応種を発生させる請求の範囲第64項に記載のポリマー被覆繊維。

68. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体もしくはフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である請求の範囲第64項に記載のポリマー被覆繊維。

69. 前記光反応体が、約0.5以上の量子収率を有する請求の範囲第64項に記載のポリマー被覆繊維。

70. 反応種発生光反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含み、約0.5以上の量子収率を有する光反応体と不飽和重合性材料との混合物を含む組成物を塗布した繊維を用意する工程、および前記組成物を硬化させるに十分な量の放射線で繊維上の塗料を照射する工程によって製造されるポリマー被覆繊維。

71. 前記不飽和重合性材料が、不飽和オリゴマー/モノマー混合物である請求

の範囲第70項に記載のポリマー被覆繊維。

72. スペーサー分子が、前記波長特異的増感剤と前記反応種発生光反応開始剤との間に位置する請求の範囲第70項に記載のポリマー被覆繊維。

73. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体もしくはフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である請求の範囲第70項に記載のポリマー被覆繊維。

74. 反応種発生光反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含み、約0.5以上の量子収率を有する光反応体と不飽和重合性材料との混合物を含む組成物を塗布した繊維を用意する工程、および前記組成物を硬化させるに十分な量の放射線で繊維上の塗料を照射する工程を含む繊維に被覆する方法。

75. 前記不飽和重合性材料が、不飽和オリゴマー／モノマー混合物である請求の範囲第74項に記載の方法。

76. スペーサー分子が、前記波長特異的増感剤と前記反応種発生光反応開始剤との間に位置する請求の範囲第74項に記載の方法。

77. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体もしくはフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である請求の範囲第74項に記載の方法。

78. 反応種発生光反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含み、前記波長特異的増感剤が吸収極大で約5,000リットル(l)毎モル(mole)毎センチメートル(cm)以上のモル吸光係数を有する光反応体と不飽和重合性材料との混合物を含む組成物を塗布した繊維を用意し、前記組成物を硬化させるに十分な量の放射線で繊維上の塗料を照射することを含む繊維に被覆する方法。

79. 前記不飽和重合性材料が、不飽和オリゴマー／モノマー混合物である請求の範囲第78項に記載の方法。

80. スペーサー分子が、前記波長特異的増感剤と前記反応種発生光反応開始剤との間に位置する請求の範囲第78項に記載の方法。

81. 前記反応種発生光反応開始剤は、照射されたとき、遊離基、カルベン、ニトレン、アニオン、またはカチオンである反応種を発生させる請求の範囲第78項に記載の方法。

82. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体もしくはフェニル置換脂肪族ケ

トン誘導体である請求の範囲第78項に記載の方法。

83. 前記光反応体が、約0.5以上の量子収率を有する請求の範囲第78項に記載の方法。

84. 反応種発生光反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含み、前記波長特異的増感剤が吸収極大で約5,000リットル(l)毎モル(mole)毎センチメートル(cm)以上のモル吸光係数を有する光反応体と不飽和重合性材料との混合物を含む組成物を塗布したウェブを用意する工程、および前記組成物を硬化させるに十分な量の放射線でウェブ上の塗料を照射する工程によって製造されるポリマー被覆ウェブ。

85. 前記光反応体が、約0.5以上の量子収率を有する請求の範囲第84項に記載のポリマー被覆ウェブ。

86. 反応種発生光反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含み、約0.5以上の量子収率を有する光反応体と不飽和重合性材料との混合物を含む組成物を塗布したウェブを用意する工程、および前記組成物を硬化させるに十分な量の放射線でウェブ上の塗料を照射する工程によって製造されるポリマー被覆ウェブ。

87. 反応種発生光反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含み、前記波長特異的増感剤が吸収極大で約5,000リットル(l)毎モル(mole)毎センチメートル(cm)以上のモル吸光係数を有する光反応体と不飽和重合性材料との混合物を含む組成物を塗布したウェブを用意し、前記組成物を硬化させるに十分な量の放射線でウェブ上の塗料を照射することを含むウェブに被覆する方法。

88. 前記光反応体が、約0.5以上の量子収率を有する請求の範囲第87項に記載の方法。

89. 反応種発生光反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含み、約0.5以上の量子収率を有する光反応体と不飽和重合性材料との混合物を含む組成物を塗布したウェブを用意し、前記組成物を硬化させるに十分な量の放射線でウェブ上の塗料を照射することを含むウェブに被覆する方法。

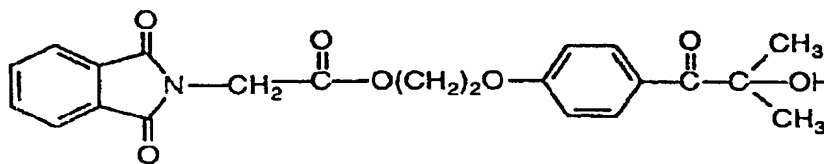
【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1996年1月11日

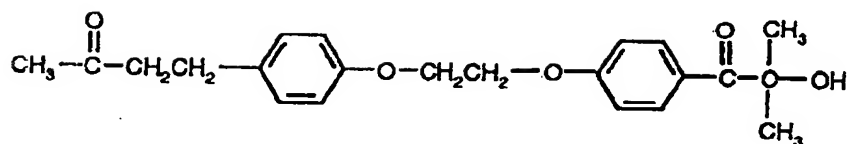
【補正内容】

請求の範囲

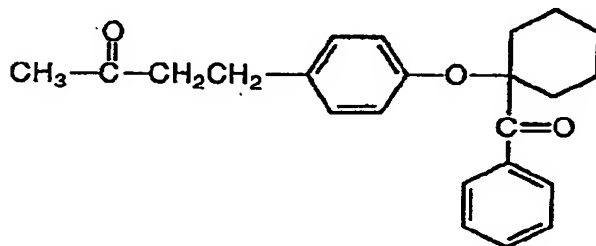
1. 吸収極大で約5,000リットル(l)毎モル(mole)毎センチメートル(cm)以上のモル吸光係数を有する、反応種発生光反応開始剤と共有結合している、波長特異的増感剤を用意し、前記波長特異的増感剤に照射することを含む反応種を発生させる方法。
2. 前記波長特異的増感剤が、約4から約1000ナノメートル(nm)の波長を有する放射線を照射される請求の範囲第1項に記載の方法。
3. 前記反応種発生光反応開始剤と共有結合している前記波長特異的増感剤が、約0.5以上の量子収率を有する請求の範囲第1項に記載の方法。
4. 発生する前記反応種が、遊離基、カルベン、ニトレン、アニオン、またはカチオンである請求の範囲第1項に記載の方法。
5. スペーサー分子が、前記波長特異的増感剤と前記反応種発生光反応開始剤との間に位置する請求の範囲第1項に記載の方法。
6. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体またはフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である請求の範囲第1項に記載の方法。
7. 前記反応種発生光反応開始剤と結合している前記波長特異的増感剤が以下の構造式を有する請求の範囲第1項に記載の方法。



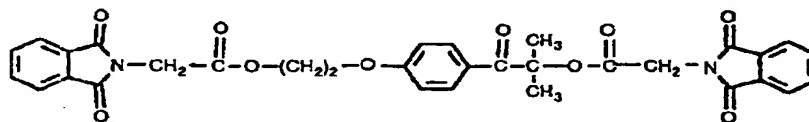
8. 前記反応種発生光反応開始剤と結合している前記波長特異的増感剤が以下の構造式を有する請求の範囲第1項に記載の方法。



9. 前記反応種発生反応開始剤と結合している前記波長特異的増感剤が以下の構造式を有する請求の範囲第1項に記載の方法。



10. 前記反応種発生光反応開始剤と結合している前記波長特異的増感剤が以下の構造式を有する請求の範囲第1項に記載の方法。



11. 約0.5以上の量子収率を有する、反応種発生光反応開始剤と共有結合している、波長特異的増感剤を用意し、前記波長特異的増感剤に照射することを含む反応種を発生させる方法。

12. 前記波長特異的増感剤が、約4から約1,000ナノメートル(nm)の

波長を有する放射線を照射される請求の範囲第11項に記載の方法。

13. 発生する前記反応種が、遊離基、カルベン、ニトレン、アニオン、もしくはカチオンである請求の範囲第11項に記載の方法。

14. スペーサー分子が、前記波長特異的増感剤と前記反応種発生光反応開始剤との間に位置する請求の範囲第11項に記載の方法。

15. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体もしくはフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である請求の範囲第11項に記載の方法。

16. 反応種発生光反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含む光反応体であって、前記波長特異的増感剤が吸収極大で約5,000リットル(1)毎モル(mole)毎センチメートル(cm)以上のモル吸光係数を有する、不飽和重合性材料と混合された前記光反応体を用意し、前記光反応体と混合された前記不飽和重合性材料に照射することを含む不飽和重合性材料を重合する方法。

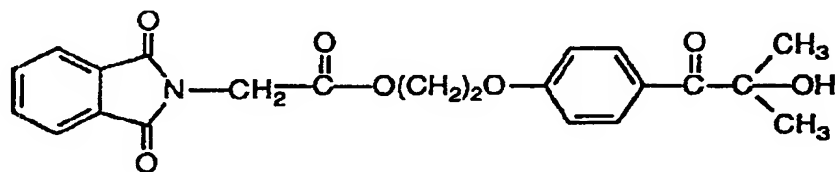
17. 前記光反応体と混合された前記不飽和重合性材料が、約4から約1,000ナノメートル(nm)の波長を有する放射線を照射される請求の範囲第16項に記載の方法。

18. 前記反応種発生光反応開始剤は、照射されたとき、遊離基、カルベン、ニトレン、アニオン、またはカチオンである反応種を発生させる請求の範囲第16項に記載の方法。

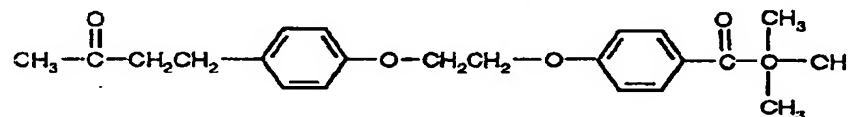
19. 前記不飽和重合性材料が、不飽和オリゴマー／モノマー混合物である請求の範囲第16項に記載の方法。

20. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体もしくはフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である請求の範囲第16項に記載の方法。

21. 前記反応種発生光反応開始剤と共有結合している前記波長特異的増感剤が以下の構造式を有する請求の範囲第16項に記載の方法。

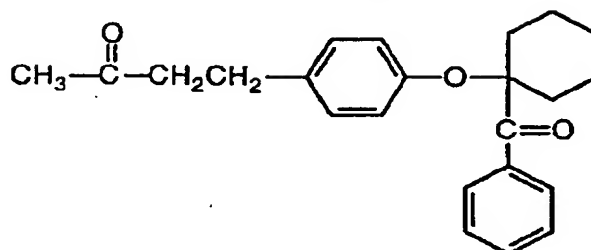


22. 前記反応種発生反応開始剤と共有結合している前記波長特異的増感剤が以下の構造式を有する請求の範囲第16項に記載の方法。

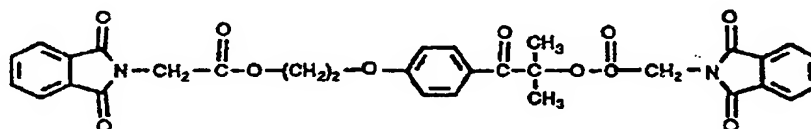


23. 前記反応種発生反応開始剤と共有結合している前記波長特異的増感剤が以

下の構造式を有する請求の範囲第 16 項に記載の方法。



24. 前記反応種発生反応開始剤と共有結合している前記波長特異的増感剤が以下の構造式を有する請求の範囲第 16 項に記載の方法。



25. 前記光反応体が、約 0.5 以上の量子収率を有する請求の範囲第 16 項に記載の方法。

26. スペーサー分子が、前記波長特異的増感剤と前記反応種発生光反応開始剤との間に位置する請求の範囲第 16 項に記載の方法。

27. 反応種発生光反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含み、約 0.5 以上の量子収率を有する、不飽和重合性材料と混合された光反応体を用意し、前記光反応体と混合された前記不飽和重合性材料に照射することを含む不飽和重合性材料を重合する方法。

28. 前記波長特異的増感剤が、約 4 から約 1,000 ナノメートル (nm) の波長を有する放射線を照射される請求の範囲第 27 項に記載の方法。

29. 前記不飽和重合性材料が、不飽和オリゴマー／モノマー混合物である請求の範囲第 27 項に記載の方法。

30. スペーサー分子が、前記波長特異的増感剤と前記反応種発生光反応開始剤との間に位置する請求の範囲第 27 項に記載の方法。

31. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体もしくはフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である請求の範囲第 27 項に記載の方法。

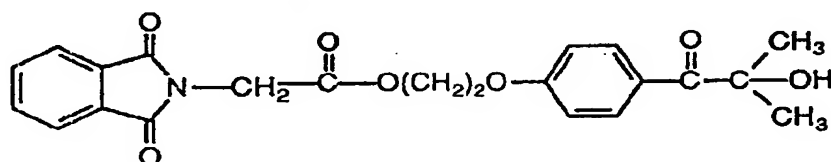
32. 不飽和重合性材料と混合された光反応体を含む接着性組成物であって、前記組成物は放射線に暴露することにより硬化可能であり、前記光反応体が反応種発生反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含み、前記波長特異的増感剤が吸収極大で約5,000リットル(1)毎モル(mole)毎センチメートル(cm)以上のモル吸光係数を有する接着性組成物。

33. スペーサー分子が、前記波長特異的増感剤と前記反応種発生光反応開始剤との間に位置する請求の範囲第32項に記載の接着性組成物。

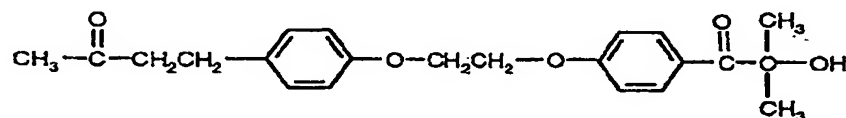
34. 前記反応種発生光反応開始剤は、照射されたとき、遊離基、カルベン、ニトレン、アニオン、もしくはカチオンである反応種を発生させる請求の範囲第32項に記載の接着性組成物。

35. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体もしくはフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である請求の範囲第32項に記載の接着性組成物。

36. 前記光反応体が以下の構造式を有する、2-[p-(2-メチルラクトイル)フェノキシ]エチル-1,3-ジオキソ-2-イソインドリンアセテートである請求の範囲第32項に記載の接着性組成物。

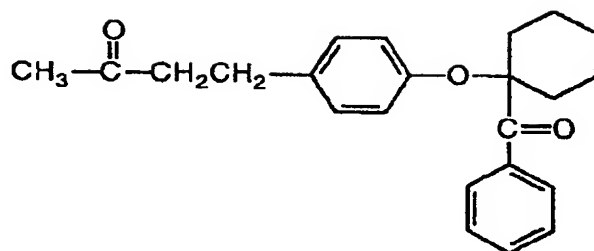


37. 前記光反応体が以下の構造式を有する、2-ヒドロキシー-2-メチル-4'-[2-[p-(3-オキソブチル)フェノキシ]エトキシ]プロピオフェノンである請求の範囲第32項に記載の接着性組成物。

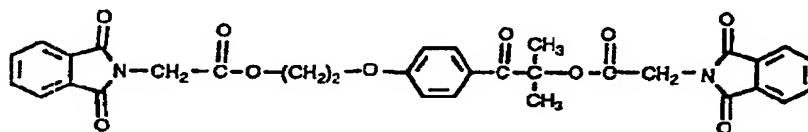


38. 前記光反応体が以下の構造式を有する、4-[p-[(4-ベンゾイルシクロヘキシル)オキシ]-フェニル]-2-ブタノンである請求の範囲第32項

に記載の接着性組成物。



39. 前記光反応体が以下の構造式を有する、1,3-ジオキソ-2-イソインドリン酢酸の2-ヒドロキシ-4'-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-メチルプロピオブフェノンとのジエステルである請求の範囲第32項に記載の接着性組成物。



40. 前記光反応体が、約0.5以上の量子収率を有する請求の範囲第32項に記載の接着性組成物。

41. 接着性組成物により接着している少なくとも二つの層を有し、少なくとも一つの層がセルロースもしくはポリオレフィン不織ウェブまたはフィルムである積層体であって、前記接着性組成物が不飽和重合性材料および光反応体を含み、前記光反応体が反応種発生光反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含み、前記組成物が放射線に暴露することによってすでに硬化しており、前記波長特異的増感剤が吸収極大で約5,000リットル(1)毎モル(mole)毎センチメートル(cm)以上のモル吸光係数を有する積層構造体。

42. 前記反応種発生光反応開始剤が放射線に暴露したとき、遊離基、カルベン、ニトレン、アニオン、もしくはカチオンである反応種を発生させる請求の範囲第41項に記載の積層構造体。

43. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体もしくはフェニル置換脂肪族ケ

トン誘導体である請求の範囲第41項に記載の積層構造体。

44. スペーサー分子が、前記波長特異的増感剤と前記反応種発生光反応開始剤との間に位置する請求の範囲第41項に記載の積層構造体。

45. 前記光反応体が、約0.5以上の量子収率を有する請求の範囲第41項に記載の積層構造体。

46. 少なくとも二つの層を有し、少なくとも一つの層がセルローズもしくはポリオレフィン不織ウェブまたはフィルムであり、接着性組成物が前記層の間にある構造体を用意し、前記接着性組成物を硬化するために前記接着性組成物に照射することを含む構造体の積層方法であって、前記接着性組成物が不飽和重合性材料と混合された光反応体を含み、前記光反応体が反応種発生反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含み、前記波長特異的増感剤が吸収極大で約5,000リットル(l)毎モル(mole)毎センチメートル(cm)以上のモル吸光係数を有する構造体の積層方法。

47. 前記接着性組成物が、約4から約1,000ナノメートル(nm)の波長を有する放射線を照射される請求の範囲第46項に記載の方法。

48. 前記反応種発生光反応開始剤は、照射されたとき、遊離基、カルベン、ニトレン、アニオン、もしくはカチオンからなる群から選択された反応種を発生させる請求の範囲第46項に記載の方法。

49. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体である成分とフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である成分からなる群から選択される請求の範囲第46項に記載の方法。

50. スペーサー分子が、前記波長特異的増感剤と前記反応種発生光反応開始剤との間に位置する請求の範囲第46項に記載の方法。

51. 前記光反応体が、約0.5以上の量子収率を有する請求の範囲第46項に記載の方法。

52. 不飽和重合性材料と混合され、反応種発生反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含む光反応体を含む接着性組成物であって、放射線に暴露することにより硬化可能であり、前記光反応体が約0.5以上の量子収率を有する

接着性組成物。

53. スペーサー分子が、前記波長特異的増感剤と前記反応種発生光反応開始剤との間に位置する請求の範囲第52項に記載の接着性組成物。

54. 前記反応種発生光反応開始剤は、照射されたとき、遊離基、カルベン、ニトレン、アニオン、またはカチオンというような反応種を発生させる請求の範囲第52項に記載の接着性組成物。

55. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体もしくはフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である請求の範囲第52項に記載の接着性組成物。

56. 接着性組成物で接着している少なくとも二つの層を有し、少なくとも一つの層がセルロースもしくはポリオレフィン不織ウェブまたはフィルムである積層構造体であって、前記接着性組成物が不飽和重合性材料および光反応体を含み、前記光反応体は反応種発生光反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含み、前記組成物は放射線に暴露することによってすでに硬化しており、前記光反応体が約0.5以上の量子収率を有する積層構造体。

57. 前記反応種発生光反応開始剤が放射線に暴露したとき、遊離基、カルベン、ニトレン、アニオン、またはカチオンである反応種を発生させる請求の範囲第56項に記載の積層構造体。

58. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体もしくはフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である請求の範囲第56項に記載の積層構造体。

59. スペーサー分子が、前記波長特異的増感剤と前記反応種発生光反応開始剤との間に位置する請求の範囲第56項に記載の積層構造体。

60. 少なくとも二つの層を有し、少なくとも一つの層がセルロースもしくはポリオレフィン不織ウェブまたはフィルムであり、接着性組成物が前記層の間にある構造体を用意し、前記接着性組成物に照射して前記接着性組成物を硬化する構造体の積層方法であって、前記接着性組成物が不飽和重合性材料と混合された光反応体を含み、前記光反応体が反応種発生反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含み、また前記光反応体が約0.5以上の量子収率を有する構造体を積層する方法。

61. 前記反応種発生光反応開始剤は、照射されたとき、遊離基、カルベン、ニ

トレン、アニオン、もしくはカチオンからなる群から選択される反応種を発生させる請求の範囲第60項に記載の方法。

62. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体である成分とフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である成分からなる群から選択される請求の範囲第60項に記載の方法。

63. スペーサー分子が、前記波長特異的増感剤と前記反応種発生光反応開始剤との間に位置する請求の範囲第60項に記載の方法。

64. 反応種発生光反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含み、前記波長特異的増感剤が吸収極大で約5,000リットル(l)毎モル(mole)毎センチメートル(cm)以上のモル吸光係数を有する光反応体と不飽和重合性材料との混合物を含む組成物を塗布した繊維を用意する工程、および前記組成物を硬化させるに十分な量の放射線で繊維上の塗料を照射する工程によって製造されるポリマー被覆繊維。

65. 前記不飽和重合性材料が、不飽和オリゴマー／モノマー混合物である請求の範囲第64項に記載のポリマー被覆繊維。

66. スペーサー分子が、前記波長特異的増感剤と前記反応種発生光反応開始剤との間に位置する請求の範囲第64項に記載のポリマー被覆繊維。

67. 前記反応種発生光反応開始剤は、照射されたとき、遊離基、カルベン、ニトレン、アニオン、またはカチオンである反応種を発生させる請求の範囲第64項に記載のポリマー被覆繊維。

68. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体もしくはフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である請求の範囲第64項に記載のポリマー被覆繊維。

69. 前記光反応体が、約0.5以上の量子収率を有する請求の範囲第64項に記載のポリマー被覆繊維。

70. 反応種発生光反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含み、約0.5以上の量子収率を有する光反応体と不飽和重合性材料との混合物を含む組成物を塗布した繊維を用意する工程、および前記組成物を硬化させるに十分な量の放射線で繊維上の塗料を照射する工程によって製造されるポリマー被覆繊維。

71. 前記不飽和重合性材料が、不飽和オリゴマー／モノマー混合物である請求

の範囲第70項に記載のポリマー被覆繊維。

72. スペーサー分子が、前記波長特異的増感剤と前記反応種発生光反応開始剤との間に位置する請求の範囲第70項に記載のポリマー被覆繊維。

73. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体もしくはフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である請求の範囲第70項に記載のポリマー被覆繊維。

74. 反応種発生光反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含み、約0.5以上の量子収率を有する光反応体と不飽和重合性材料との混合物を含む組成物を塗布した繊維を用意する工程、および前記組成物を硬化させるに十分な量の放射線で繊維上の塗料を照射する工程を含む繊維に被覆する方法。

75. 前記不飽和重合性材料が、不飽和オリゴマー／モノマー混合物である請求の範囲第74項に記載の方法。

76. スペーサー分子が、前記波長特異的増感剤と前記反応種発生光反応開始剤との間に位置する請求の範囲第74項に記載の方法。

77. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体もしくはフェニル置換脂肪族ケトン誘導体である請求の範囲第74項に記載の方法。

78. 反応種発生光反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含み、前記波長特異的増感剤が吸収極大で約5,000リットル(l)毎モル(mole)毎センチメートル(cm)以上のモル吸光係数を有する光反応体と不飽和重合性材料との混合物を含む組成物を塗布した繊維を用意し、前記組成物を硬化させるに十分な量の放射線で繊維上の塗料を照射することを含む繊維に被覆する方法。

79. 前記不飽和重合性材料が、不飽和オリゴマー／モノマー混合物である請求の範囲第78項に記載の方法。

80. スペーサー分子が、前記波長特異的増感剤と前記反応種発生光反応開始剤との間に位置する請求の範囲第78項に記載の方法。

81. 前記反応種発生光反応開始剤は、照射されたとき、遊離基、カルベン、ニトロレン、アニオン、またはカチオンである反応種を発生させる請求の範囲第78項に記載の方法。

82. 前記波長特異的増感剤が、フタル酸誘導体もしくはフェニル置換脂肪族ケ

トン誘導体である請求の範囲第78項に記載の方法。

83. 前記光反応体が、約0.5以上の量子収率を有する請求の範囲第78項に記載の方法。

84. 反応種発生光反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含み、前記波長特異的増感剤が吸収極大で約5,000リットル(l)毎モル(mole)毎センチメートル(cm)以上のモル吸光係数を有する光反応体と不飽和重合性材料との混合物を含む組成物を塗布したウェブを用意する工程、および前記組成物を硬化させるに十分な量の放射線でウェブ上の塗料を照射する工程によって製造されるポリマー被覆ウェブ。

85. 前記光反応体が、約0.5以上の量子収率を有する請求の範囲第84項に記載のポリマー被覆ウェブ。

86. 反応種発生光反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含み、約0.5以上の量子収率を有する光反応体と不飽和重合性材料との混合物を含む組成物を塗布したウェブを用意する工程、および前記組成物を硬化させるに十分な量の放射線でウェブ上の塗料を照射する工程によって製造されるポリマー被覆ウェブ。

87. 反応種発生光反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含み、前記波長特異的増感剤が吸収極大で約5,000リットル(l)毎モル(mole)毎センチメートル(cm)以上のモル吸光係数を有する光反応体と不飽和重合性材料との混合物を含む組成物を塗布したウェブを用意し、前記組成物を硬化させるに十分な量の放射線でウェブ上の塗料を照射することを含むウェブに被覆する方法。

88. 前記光反応体が、約0.5以上の量子収率を有する請求の範囲第87項に記載の方法。

89. 反応種発生光反応開始剤と共有結合している波長特異的増感剤を含み、約0.5以上の量子収率を有する光反応体と不飽和重合性材料との混合物を含む組成物を塗布したウェブを用意し、前記組成物を硬化させるに十分な量の放射線でウェブ上の塗料を照射することを含むウェブに被覆する方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/US 95/07714		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08F2/50 C09J4/00 C09D4/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08F G03F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 571 377 (V.D. MC GINNISS) 18 February 1986	
A	EP,A,0 127 574 (CIBA-GEIGY) 5 December 1984	
A	EP,A,0 375 160 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.) 27 June 1990	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention. "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 October 1995		Date of mailing of the international search report 23. 10. 95
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Cauwenberg, C

Form PCT/ISA/210 (revised sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

 International Application No.
 PCT/US 95/07714

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4571377	18-02-86	NONE	
EP-A-0127574	05-12-84	DE-A- 3466742 JP-A- 59206425	12-11-87 22-11-84
EP-A-0375160	27-06-90	US-A- 4954416 CA-A- 2003569 DE-D- 68921585 DE-T- 68921585 JP-A- 2242803	04-09-90 21-06-90 13-04-95 12-10-95 27-09-90

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1997)

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG
, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN,
TD, TG), AP(KE, MW, SD, SZ, UG),
AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, C
H, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB
, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, M
N, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU
, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TT,
UA, UZ, VN